

N° D'ORDRE :

599

THÈSES

PRESENTEES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGENIEUR DOCTEUR

PAR

François POULIQUEN

1^{re} THÈSE. CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'HUILE D'ONGOKEA

2^e THÈSE. PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 7 février 1959 devant la Commission d'examen.

MM. GAULT

Président.

QUELET

WILLEMART

Examineurs.

N° D'ORDRE :

599

THÈSES

PRESENTEES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGENIEUR DOCTEUR

PAR

François POULIQUEN

1^{re} THESE. CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'HUILE D'ONGOKEA

2^e THESE. PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 7 février 1959 devant la Commission d'examen.

MM. GAULT

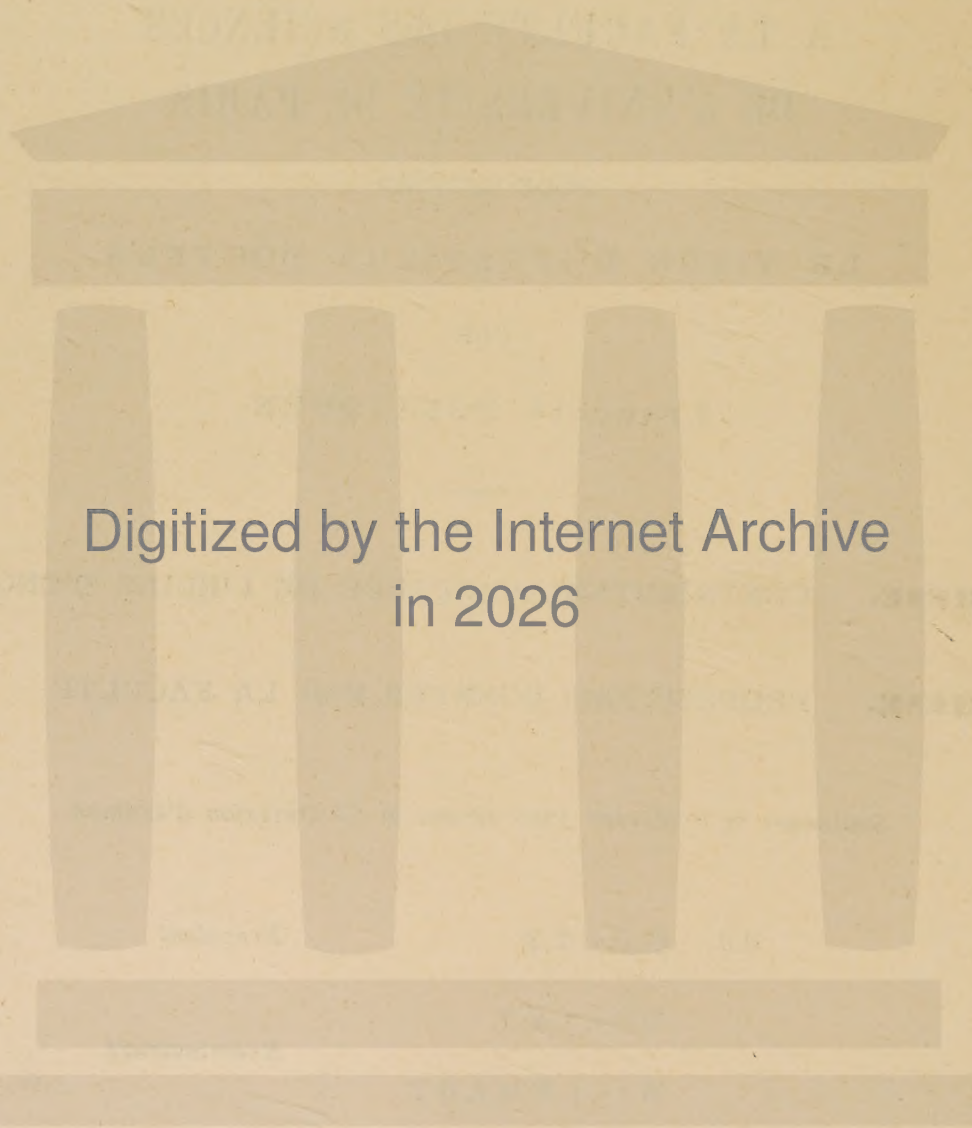
Président.

QUELET

WILLEMART

} *Examineurs.*





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547108_0028

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen : J. PERES

Janvier 1959

G. JULIA	T Analyse supérieure et algèbre supérieure	FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides
FOCH	T Mécanique physique et expérimentale	DANJON	T Astronomie
DE BROGLIE	T Théories physiques	LAPORTE	T Physique générale et radioactivité
PRENANT	T Anatomie et histologie comparées	JANET	T Mécanique analytique et mécanique céleste
PERES	T Mécanique des fluides et applications	PETTI	T Biologie maritime
M. CURIE	T Physique (S. P. C. N.)	QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique
BARRABE	T Géologie structurale et géologie appliquée	GALLIEN	T Embryologie
J. BOURCART	T Géographie physique et géologie dynamique	EICHHORN	T Biologie végétale (S. P. C. N.)
PLANTEFOL	T Botanique	DE CUGNAC	T Biologie végétale (S. P. C. N.)
GRASSE	T Evolution des êtres organisés	Mlle CAUCHOIS	T Chimie physique
PREVOST	T Chimie organique	THELLIER	T Physique du globe
BOULIGAND	T Application de l'analyse à la géométrie	L'HERITIER	T Génétique
CHAUDRON	T Chimie appliquée	GRIVET	T Radioélectricité
WYART	T Minéralogie	PONCIN	T Mécanique générale
TEISSIER	T Zoologie	DUBREIL	T Arithmétique et théorie des nombres
MANGENOT	T Biologie végétale	QUELET	T Chimie organique
P. AUGER	T Physique quantique et relativité	CAGNIARD	T Géophysique appliquée
MONNIER	T Physiologie générale	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire
PIVETEAU	T Paléontologie	CUVILLIER	T Géologie structurale et géologie appliquée
ROCARD	T Physique (E. N. S.)	JUNG	T Pétrographie
H. CARTAN	T Mathématiques (E. N. S.)	TRILLAT	T Microscopie et diffraction électronique
LAFFITTE	T Chimie générale	WIEMANN	T Chimie organique et structurale
FAVARD	T Géométrie supérieure	JACQUINOT	T Spectroscopie et physique céleste
COULOMB	T Physique du globe	VASSY	T Physique de l'atmosphère
Mlle COUSIN	T Biologie animale (S. P. C. N.)	DESTOUCHES	T Théories physiques
CHRETIEN	T Chimie minérale	M. PRUVOST	T Géologie
P. DRACH	T Zoologie	AMIEL	T Chimie générale (P. C. B.)
KASTLER	T Physique (E. N. S.)	HOCART	T Minéralogie
EPHRUSSI	T Génétique	J. -P. MATHIEU	T Physique (P. C. B.)
WURMSER	T Biologie physico-chimique	COUTEAUX	T Biologie animale (P. C. B.)
RIVIERE	T Géologie (S. P. C. N.)	MAY	T Biologie animale (P. C. B.)
GAUTHERET	T Biologie végétale (P. C. B.)	CHOQUET	T Calcul différentiel et intégral
LUCAS	T Recherches physiques	FELDMANN	T Biologie (P. C. B.)
A. THOMAS	T Biologie cellulaire		
ARNULF	T Optique appliquée		
M. MORAND	T Enseignement de physique		
SOLEILLET	T Physique		

GUINIER	T Physique des solides	LEDERER	T Chimie des substances organiques naturelles
JOST	T Physiologie comparée		
FORTET	T Calcul des probabilités	Mme DUBREIL	T Mathématiques
SCHWARTZ	T Calcul différentiel et intégral	Mme LELONG	T Mathématiques (E.N.S.)
CHOUARD	T Physiologie végétale	BELLAIR	T Géologie (S.P.C.N.)
MALAVARD	T Aviation	COTTE	T Physique (M.P.C.)
BRELOT	T Calcul différentiel	DUBOIS J. E.	T Chimie (S.P.C.N.)
NORMANT	T Chimie organique	LAMOTTE	Zoologie (E.N.S.)
BENARD	T Chimie (P.C.B.)	LEROLLAND	Mécanique des fluides
BUVAT	T Botanique (E.N.S.)	MICHEL André	T Chimie (S.P.C.N.)
DUGUE	T Statistiques mathématiques	OLMER	T Energétique générale
GELOSO	T Chimie (S.P.C.N.)	ROUAULT	T Physique générale
SOULAIRAC	T Psychophysiologie	GAUTHIER	T Mécanique appliquée
ULRICH	T Physiologie végétale	BARCHEWITZ	Chimie physique
MARECHAL	T Optique théorique et appliquée	BROSSEL	Physique atomique
KIRRMANN	T Théories chimiques	BUSER	Biologie animale (P.C.B.)
CHADEFAUD	T Botanique	CAMUS	Biologie végétale (P.C.B.)
DESTRIAUX	T Physique (M.P.C.)	CASTAING	Physique générale
Mlle LE BRETON	T Physiologie générale	CURIEN	Minéralogie et cristallographie
SALEM	T Mathématiques générales	MOYSE	Physiologie végétale
LELONG	T Mathématiques générales	NOIROT	Evolution des êtres organisés
DEVILLERS	T Anatomie et histologie comparées	PANNETIER	Chimie (S.P.C.N.)
EHRESMANN	T Topologie algébrique	POSSOMPES	Biologie animale (P.C.B.)
FRANCON	T Physique (S.P.C.N.)	PULLMANN	Chimie théorique
GLANGEAUD	T Géographie physique et géologie dynamique	TEILLAC	Physique nucléaire et radioactivité
GODEMENT	T Mathématiques (M.P.C.)	TONNELAT	Biologie physico-chimique
PISOT	T Calcul des probabilités	VILLE	Econométrie
ROCH E.	T Géologie	WILLEMART	Chimie (P.C.B.)
SCHATZMANN	Astrophysique	DODE	T Chimie
TERMIER	T Paléontologie stratigraphique	FREYMANN	T Physique (S.P.C.N.)
ZAMANSKY	T Mathématiques générales	GUINOCHET	T Biologie végétale (ORSAY)
LENNUIER	Physique (M.G.P.)	ROLLET	T Chimie (P.C.B.)
RIZET	Génétique	Mlle JOSIEN	T Chimie (P.C.B.)
ROUTHIER	Géologie appliquée	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et théorie des groupes
Mme TONNELAT	T Théories physiques	ARNOULT	T Physique (ORSAY)
DIXMIER	T Mathématiques (M.P.C.)	CHAPELLE	T Physique (ORSAY)
SOUCHAY	T Chimie générale	DELANGE	T Mathématiques (ORSAY)
AIGRAIN	T Electrotechnique	DENY	T Mathématiques (ORSAY)
BRUSSET	Chimie minérale	GERMAIN P.	T Mécanique théorique des fluides
M. LEVY	Physique théorique	LUCAS G.	T Géologie
Mme CHAIX	Chimie biologique		
Mme HUREL-PY	Biologie végétale (P.C.B.)		
PIAUX	Chimie (P.C.B.)		
BRUN	Mécanique expérimentale des fluides		

Secrétaire Général

C. MONIER

Ce travail a été effectué dans les laboratoires de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure, sous la direction de Monsieur le Professeur G.DUPONT.

Qu'il me soit permis ici d'honorer sa mémoire et de rendre hommage au soin avec lequel il veilla aux dernières corrections de ce manuscrit, malgré la longue maladie qui le tint éloigné du laboratoire.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur
H. GAULT Qui a bien voulu accepter la présidence du
Jury, je remercie aussi Messieurs les Professeurs
R.QUELET et A. WILLEMART qui ont bien voulu également
examiner mon travail.

Enfin, mes remerciements vont aussi à Monsieur
R. DULOU pour l'attention qu'il a toujours portée à
cette étude et pour les nombreux conseils bibliographi-
ques qui m'ont été d'un grand secours au cours de mes
recherches.

I N T R O D U C T I O N

L'huile d'Ongokea (Isano ou Boléko) provient des amandes d'un fruit originaire des forêts équatoriales africaines.

Cette huile n'est utilisée jusqu'à présent que comme additif à l'huile de lin dans l'industrie des peintures et vernis et aussi comme huile pour noyaux de fonderie, en métallurgie ; c'est donc une huile d'importance secondaire, ce qui explique le faible tonnage annuel importé d'Afrique : 100 tonnes d'huiles d'Ongokea et d'Owala pour 1956 (1).

Elle est, par contre, intéressante par la nature des acides qu'elle renferme sous formes de glycérides ; les principaux de ces acides possèdent un enchaînement de dix huit atomes de carbone présentant une forte insaturation due à une liaison vinylique et à deux liaisons acétyléniques conjuguées.

Notre travail s'inscrit dans une suite de recherches qui ont eu pour but de préciser la nature des constituants de cette huile ; certains ont déjà été isolés, d'autres décelés. Nous nous sommes efforcé d'en étudier une séparation plus complète, puis de préparer des produits chimiques intéressants, en

particulier des diacides.

Notons que Ed. de VRIES (2) chiffre à 30.000 tonnes par an la production possible de l'huile de Boléko qui, de ce fait, pourrait devenir un produit important, si ses débouchés se multipliaient. /

PREMIERE PARTIE

ORIGINE DE L'HUILE D' ONGOKEA

L'ARBRE, LES NOIX .

Le véritable Ongokéa est un arbre de quarante mètres de hauteur qui pousse, à l'état sauvage, dans les forêts équatoriales de l'Afrique. Ed. De VRIES a relevé soixante treize appellations différentes, trois seulement sont courantes en Europe :

Boléko en Allemagne et en Belgique

Isano en Allemagne et en France

Ongokéa en France

Nous avons retenu cette dernière désignation, car, de l'avis même des divers auteurs belges (4, 5, 6) "Boléko" ne serait que le nom vulgaire.

D'après Ed. HECKEL (3), le nom botanique de cet arbre est Onguekoa Gore Engler (Ongokéa Klaineana Pierre).

C'est un arbre de la classe des dicotylédones apétales, inférovariées, de la famille des Olacinales, genre Olacacées, ce qui le rapproche des bouleaux, hêtres, noisetiers, charmes; il est totalement différent des palmiers à huile.

Ed. de VRIES en a fait une description intéressante : "L'arbre atteint une quarantaine de mètres de hauteur et deux mètres de diamètre ; son tronc lisse et cylindrique possède une couronne pyramidale, peu fournie".

Les fruits sont des drupes (fruits charnus à une seule graine) qui se rassemblent sur le sol, sous les arbres, et ne tardent pas à y pourrir, libérant ainsi les noix ; les indigènes récoltent simplement ces noix, sous l'arbre, dans un état de conservation plus ou moins satisfaisant.

De plus les noix d'Ongokéa importées en Europe sont parfois mélangées à d'autres noix, surtout à celles du *Strombosia Grandifolia*, d'aspect analogue, mais de propriétés différentes : la teneur en huile des amandes, en particulier n'est que de 16% pour le *Strombosia* contre 63% environ pour l'Ongokéa.

La noix a environ 2 à 3 cm. de long et 1 à 2 cm. de diamètre ; elle contient une amande qui n'adhère pas à la coque ou endocarpe ; celui-ci est dur mais se casse facilement car l'amande est libre à l'intérieur.

L'amande, ferme, est d'une couleur blanc-ivoire lorsqu'elle est bien conservée mais brunit à sa périphérie, avec le temps.

Pour notre étude nous avons disposé d'un lot de 40 kg de noix qui se répartissaient ainsi, en moyenne (% pondéraux)

amandes saines d'aspect : 52%

coques et amandes moisies : 48%

Nous verrons, par la suite, que ces amandes d'aspect sain se dégradent quand la durée du stockage augmente.

L'HUILE D'ONGOKEA

A partir des amandes il est possible d'obtenir l'huile de deux façons : extraction par pression ou extraction par solvants.

Nous avons choisi la deuxième méthode qui donne une huile de meilleure qualité ; Monsieur FAUVE nous a d'ailleurs indiqué que, dans le cas d'extraction par pression, la température finale du tourteau peut atteindre 80°, ce qui favorise la dégradation de l'huile.

I - Origine des matières premières

Nous avons utilisé pour nos expériences :

1° - des amandes, d'origine française, commerciales ; nous les nommons "amandes françaises".

2° - des amandes, originaires de la région de Brazzaville, que l'I.R.H.O. nous a confiés ; nous les nommons "amandes IRHO".

3° - une certaine quantité d'amandes déjà prétraitées au méthanol par Ed. de VRIES lui-même et qu'il a bien voulu nous donner

4^e - des noix, originaires du Congo Belge, qu'Ed. de VRIES a bien voulu nous procurer ; nous nommons les amandes tirées de ces noix "amandes belges".

II - Traitements mécaniques des noix et des amandes

Les noix ont été concassées normalement, les coques et les amandes moisies ont été écartées ce qui nous a conduit, nous l'avons vu, à la composition pondérale de 52% d'amandes ayant un aspect sain et de 48% de déchet.

Les amandes ainsi obtenues ont été coupées en deux parties ; seules ont été conservées celles qui présentaient une chair blanche. Ensuite ces amandes "blanches" ont été râpées (le broyage est déconseillé en raison des pertes qu'il entraîne et des difficultés d'extraction qu'il occasionne)

Ces traitements préliminaires nous ont fourni un poids de râpure qui s'est révélé variable dans le temps : alors que les trois premières expériences, nous fournissaient en râpure 46,3%, 40% et 41% du poids des noix entières, les deux dernières expériences, effectuées un an après, ne donnaient plus que 17,4 et 20% d'amandes râpées.

III - Traitement des amandes râpées

Comme l'indique Ed. de VRIES (2) nous avons soumis, dans tous les cas, les amandes râpées à un prétraitement au méthanol froid ; cet alcool, réputé mauvais solvant des lipides, extrait dans les conditions de macération employées, des produits tels que les sucres, les résines et les acides gras

libres ; toutefois il ne faut pas prolonger cette première extraction car la proportion de glycérides qui passent en solution augmente assez rapidement : la présence de glycérides hydroxylés doit être la cause de cette solubilité assez peu fréquente.

Nous réunissons dans les tableaux I, II, III, IV, les résultats de nos extractions ; nous mentionnons également quelques indices classiques de la chimie des corps gras afin de dégager plus nettement l'influence des solvants et l'importance de l'ordre dans lequel nous les faisons agir.

1^o - Amandes françaises, broyées : 265 g.

Solvants successifs	Poids des extraits en g.	% par rapport au poids d'amandes	I _{acide}
Méthanol	26	10	24,5
Ether de pétrole ...	32	12	3,5
Ether	23	8	8,5
Trichloréthylène ...	30	11	
Total	110	41	

Ce premier essai met en évidence le rôle du méthanol comme solvant des acides libres qui se trouvaient en grande quantité dans les amandes traitées, de mauvaise qualité .

2^e - Amandes IRHO râpées : 700 g.

Solvants	Extraits (en g)	% par rapport au poids des amandes	I _{acide}	I _{hydroxyle}
Méthanol	50	7	1	
Ether de Pétrole.	120	17	2 à 3	40
Ether	200	28,5	1,5	77
Total	370	53		

Ce deuxième essai, qui porte sur des amandes d'excellente qualité, a fourni des extraits faiblement acides ; l'indice d'hydroxyle de la fraction extraite par l'éther de pétrole, comparé à celui de la fraction extraite par l'éther, met en évidence une certaine sélectivité de l'éther de pétrole pour les produits non hydroxylés.

3^e - Amandes belges râpées et prétraitées par de VRIES
785 g.

Solvants	Extraits (pd. en g)	I _{acide}	I _{hydroxyle}	I _{iode}
Ether de Pétrole	143,5	1,5	35	200
Ether.....	257	1,6	100	200
Total	400			

Dans cet essai encore nous remarquons, grâce à l'indice d'hydroxyle, la teneur plus élevée en composés hydroxylés dans la fraction extraite à l'éther, si on commence par l'éther de pétrole.

Le tourteau résultant de l'extraction par l'éther a été soumis, après séchage jusqu'à poids constant, à une extraction par le trichloréthylène : ce solvant chloré n'a rien extrait.

4^e Amandes belges - divers essais ont été effectués à partir du même lot de noix.

Tableau IV

Poids des noix entières	1215 g.	1500 g.	1500 g.	5000 g.	5000 g.	
Poids de la râpure	563 g.	600 g.	615 g.	870 g.	1000g. ⁺	1600g.
Poids des extraits (solvants successifs).						
Méthanol	162 (52 g. dépôt 110g huile)	50 g.		84 g.	52g.	80 g.
Ether	161 g.	267 g.	232 g.	440 g.	480g.	EP 90g
Ether de pétr.	19 g.	3 g.	13 g.	30 g.	75g.	E 465g
Huile extraite	290 g.	270 g.	245 g.	470 g.	555g.	555g.
% par rapport au poids de râpure	51,5	45	40	54	55,5	34,6

+ Les amandes rejetées lors du tri qui a fourni 1000g de râpure ont été extraites à titre comparatif.

La sélection sévère des amandes permet d'obtenir une quantité d'huile assez constante par rapport au poids de la râpure.

Lorsque la macération dans le méthanol est prolongée, l'extract comprend deux parties, des glycérides hydroxylés qui se dissolvent dans cet alcool et des produits secondaires, pour nous, mais qui sont responsables en partie du comportement anormal de l'huile lorsqu'elle est soumise à l'action de la chaleur. Quand on évapore le méthanol l'extract est homogène mais il ne tarde pas à décanter ; il est alors possible de séparer les glycérides, qui surnagent, du dépôt, qui se rassemble au fond du ballon.

Le rendement moyen en huile que nous avons pu obtenir s'établir à 51% du poids des amandes blanches râpées, non séchées au préalable. Il est difficile de comparer les rendements en huile obtenus par les divers auteurs, car les méthodes de traitement des noix sont mal établies. Voici, malgré tout, les pourcentages d'huile obtenus :

à partir d'amandes sèches : HEBERT 60% (7) - TIHON 68% (5)

CLAESSENS 53% (6)

à partir d'amandes naturelles : HECKEL 78% (3) - TIHON 65%

GOOSSENS 18% (4)

à partir des noix : HECKEL 53% - TIHON 37% - HEBERT 35%

Il faut noter également que certains de nos essais - nous l'avons précisé chaque fois - ont porté sur des huiles fournies par l'industrie.

- grâce à l'amabilité de Monsieur FAUVE, par la NOURY-LANDE

- par la Société ARNAUD (20 Bd de la Bastille - Paris XIIe)

IV - Caractère analytiques des différents extraits

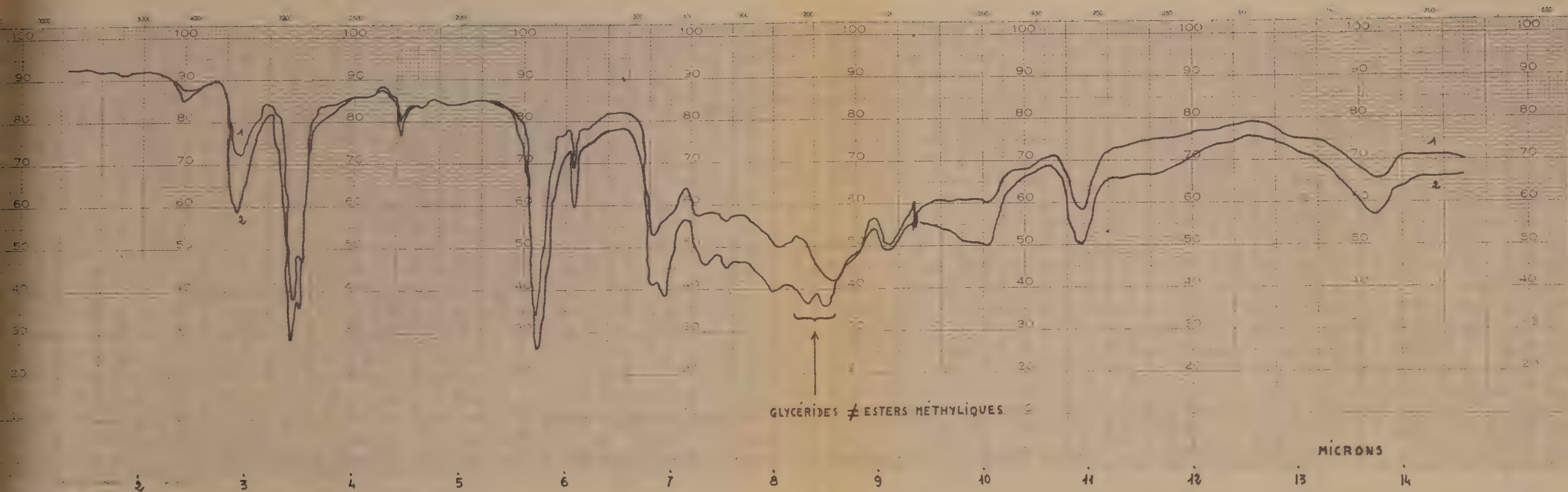
Les indices principaux de l'analyse des corps gras (8) ont été déterminés sur les diverses huiles : indices d'acide (I_a) d'hydroxyle (I_{OH}) de saponification (I_{sapo}) d'iode (I_{iode})

Seule l'interprétation de l'indice d'iode présente des difficultés à cause de la nature même des acides gras.

Les deux triples liaisons absorbent irrégulièrement les halogènes ; il est toujours nécessaire de bien préciser le mode opératoire utilisé afin d'obtenir des chiffres comparables ; pour notre part nous avons employé la méthode de WBS adaptée par M. FAUVE : le temps de contact est porté à 48 heures. Nous avons considéré les chiffres obtenus ainsi comme des repères, jamais comme bases de dosages.

TABLEAU V

Origine de l'huile	I _a	I _{on}	I _{sapo}	I _{iode} (WIIS 48 heures sauf ⁺)
Sté ARNAUD	15% en oléique		190-206	153 +
Sté NOURYLANDE	28	80	160	230
Amandes avariées				
Méthanol	24,5			
Ether de pétrole	3,5			
Ether	8,5			
Amandes IRHO				
Ether de pétrole	3	40		
Ether	1,3	77		
Amandes prétraitées par de VRIES				
Ether de pétrole	1,5	35		200
Ether	1,6	100		200
Amandes belges (se référer au tableau précédent)				
Méthanol (110g).	2,5	94		
Ether (232g).	0	70	175	215
Ether (267g).	1	70	178	200 - 240
{ Ether (440g).				204
{ Ether de (30g).				217
{ pétrole				
{ Ether (480g).	1,5	70		210
{ Ether de (75g).	1	70		
{ pétrole				



SPECTRE N° 125

ÉCHANTILLON

ORIGINE HUILE D'

ONGORÉA

PURETÉ

PHASE

ÉPAISSEUR 2/100 mm.

2. ESTERS MÉTHYLIQUES

1. HUILE (ext. à l'éther)

3.

DATE 10-12-57

OPÉRATEUR M. J. BAHÉ

REMARQUES

CI Na

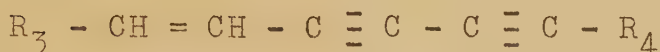
Nous avons noté ci-dessous les longueurs d'onde des maxima, en millimicrons :

284 - 268 - 253,5 - 240,5 - 228,5 - 214,5

Nous verrons plus loin que ce spectre dénote la présence de deux groupements :



et



VI - Conclusions sur l'extraction

1^o - Nous voyons qu'il est possible d'obtenir une huile d'Ongokéa de bonne qualité (acidité négligeable, couleur jaune d'or à orangé), en quantité assez constante par rapport au poids des amandes râpées - 51% en moyenne.

Il y a trois conditions à respecter :

- les amandes doivent être sévèrement sélectionnées
- les amandes râpées doivent être prétraitées à froid par du méthanol
- les extractions doivent être effectuées par des solvants à bas point d'ébullition.

2^o - Le tableau VI résume l'influence de l'ordre d'utilisation des solvants :

TABEAU VI

1ère expérience		2ème expérience	
1er solvant	2ème solvant	1er solvant	2ème solvant
Ether de pétrole	Ether	Ether	Ether de pétrole
120g	200g	267g	3 g
40	77	70	70

ids
es
traits

h des
traits

Nous avons choisi l'ordre éther-éther de pétrole et négligé la fraction extraite par ce dernier solvant : nous avons alors "l'huile d'Ongokéa extraite à l'éther" ; de plus pour être certain d'avoir une matière première homogène, nous avons fait subir à l'huile une méthanolyse afin de scinder les glycérides mixtes éventuels ; nos essais de séparation des constituants de l'huile ont donc porté sur : les esters méthyliques totaux de l'huile d'Ongokéa.

PARTIE EXPERIMENTALE

TRAITEMENT DES NOIX - OBTENTION DE L'HUILE

Essai n° 1 portant sur des amandes avariées

Nous avons broyé 265 g. d'amandes et la pâte obtenue a été extraite à froid par du méthanol, dans un malaxeur; nous avons essoré sur Buchner. Le solvant a été évaporé sur bain d'eau tiède sous le vide de la trompe à eau ; poids de l'extrait (visqueux) : 26 g. ($I_a = 24,5$).

Le tourteau a été séché jusqu'à poids constant dans une étuve à vide (température 60°, trompe à eau) ; poids du tourteau : 240 g.

Le tourteau sec a été extrait par l'éther de pétrole (Eb. 30°-70°), également dans un malaxeur. Poids de l'extrait obtenu par évaporation du solvant : 32 g. ($I_a = 3,5$)

Le tourteau, après séchage à poids constant dans les mêmes conditions que plus haut, a été placé dans un Soxhlet et nous l'avons soumis à une extraction à l'éther. Poids de l'extrait : 23 g. ($I_a = 8,5$).

Enfin, nous avons effectué une dernière extraction par le trichloréthylène sur le tourteau résultant de l'action de l'éther ; après macération puis essorage, et évaporation du solvant, nous avons obtenu 30 g. d'une huile foncée et visqueuse.

Essai n° 2 portant sur les amandes de l'I.R.H.O

Ces amandes ont été envoyées à cet Institut par la Compagnie Française du Haut et Bas Congo ; elles sont originaires de la région d'Etoumbi, près de Brazzaville, l'échantillon pesait 960 g.

Nous avons sélectionné les amandes possédant un aspect extérieur sain et nous les avons coupées en deux morceaux ; nous avons utilisé seulement celles dont la chair était blanche.

Nous notons d'ailleurs que ces amandes semblaient très huileuses et que leur chair était relativement molle et translucide. Nous avons râpé 700 g. de ces amandes blanches ; le déchet s'est donc élevé à 260 g. ; les amandes râpées ont été traitées, par simple macération, par 2 litres de méthanol (redistillé sur chaux vive) ; temps de contact : 94 heures.

Après essorage puis évaporation du solvant, nous avons 50 g. d'extract et un tourteau qui après séchage à l'étuve (mêmes conditions) pèse 590 g.

Nous avons extrait ensuite successivement par 3 litres d'éther de pétrole (par macération) puis par de l'éther anhydre, au Soxhlet, ce qui nous a fourni :

par l'éther de pétrole : 120 g. d'huile

par l'éther : 200 g. d'huile et 290 g. de tourteau blanc.

Essai n° 3, portant sur les amandes déjà prétraitées par
Ed. de VRIES

Ed. de VRIES nous a fourni 785 g. d'une poudre d'amandes râpées, prétraitées au méthanol froid par lui-même ; nous avons soumis cette poudre à une extraction par 5,5 litres d'éther de pétrole, dans l'extracteur Dupont (81) ;

Poids de l'extract : 143,5 g.

Poids du tourteau sec : 624 g.

Ce tourteau a lui-même été extrait par 2 litres d'éther dans le même extracteur.

Poids de l'extract : 257 g.

Poids du tourteau sec : 370 g.

Nous avons soumis, sans résultat, ce tourteau résiduel à une extraction par de l'éther de pétrole.

Caractéristiques des extraits obtenus dans ce 3ème essai

Les indices d'acide, d'hydroxyle (mélange acétylant pyridine + anhydride acétique = 1/4 en poids) ont été pris suivant la méthode classique (8), de même que les indices d'iode (8 et 17) et de saponification ; pour ce dernier indice, nous avons facilité la détermination du virage à la phénol-phtaléine, dans le milieu très coloré, par addition de Cl_2Ba : les sels de Ba formés précipitent et la solution alcaline surnageante est claire, un essai à blanc est évidemment effectué dans les mêmes conditions.

Extrait à l'éther de pétrole :

$$I_a = 1,5 \quad I_{oh} = 35 \quad I_{iode} = 200$$

Extrait à l'éther :

$$I_a = 1,6 \quad I_{oh} = 100 \quad I_{iode} = 200$$

Essais effectués à partir du lot de 40 kg. de noix fourni par Ed. de VRIES

Origine : le Congo Belge

Aspect : noix sèches, d'apparence très saines; poids moyen d'une noix : 4 g., déterminé par pesée de 100 noix prélevées en plusieurs endroits du même sac.

Traitements mécaniques : Les noix sont cassées une à une, à la main ; ne sont conservées que les amandes dont l'aspect extérieur est sain ; nous rejetons les coques brisées et les amandes moisies ou tachées.

Ensuite, les amandes sont coupées en deux ; celles dont la chair est blanc-ivoire sont conservées.

Dans le dernier essai, à titre comparatif nous avons cependant traité des amandes à la chaire légèrement brune.

Prétraitement chimique : dans tous les cas, les amandes ont été râpées dans une râpe à amandes, puis mises à macérer dans du méthanol, à froid, pendant un temps variable suivant les essais.

Extractions : Elles ont toujours été effectuées dans l'extracteur en verre de G. DUPONT, sauf dans le dernier essai, (amandes brunes) qui a porté sur 1600 g de râpures traités dans un appareil en acier inoxydable reposant sur le même principe.

Le tourteau est séché, entre chaque extraction, dans une étuve à vide (trompe à eau ; température $\leq 60^{\circ}$) ; nous avons toujours séché jusqu'à poids constant.

Les extraits sont obtenus par évaporation des solvants sous vide de la trompe à eau jusqu'à poids constant ; il est parfois indiqué de reprendre l'évaporation après un repos de 48 heures, ce qui favorise la désorption du solvant de la phase huileuse.

Essai n° 4 :

TABÉAU VII

Noix	Amandes	Râpures	Méthanol		Ether		Ether de pétrole	
1215g.	623g.	563g.	5 l.		2 l.		2 l.	
			ext.	tourt.	ext.	tourt.	ext.	tourt.
			162g	363g	161g	220g	19g	200 g.

L'extract au méthanol, très abondant, s'est séparé au bout de quelques semaines en 2 couches : un dépôt (52g) et une huile (110g). Nous avons donc obtenu, en réalité 110g.+ 161 g.+ 19g. = 290 g. d'huile, soit 51,5 % du poids de la râpures.

(Essais n° 5, 6, 7)

TABEAU VIII

Noix	Amandes	Rapure	Méthanol		Ether		Ether de pétrole	
			tourt.	extrait	tourt.	extr.	tourt.	extrait
1500g	830g	600g	550g (1 $\frac{1}{2}$ h pendant 16h)	50g	288g (1 $\frac{1}{2}$ h)	267g.	285g	3g.
1500g	757g	615g	550g			232g		13g
5000g	2580g	870g		84g		440g		30g

(Essai n° 8)

Ce dernier essai, portant sur 5 kg de noix, a été effectué un an après les précédents ; il a été plus complet, car nous avons étudié aussi le rendement en huile des amandes brunes.

5 kg. de noix : 2,65 kg. d'amandes + 2,35 kg. de déchets

2,65 kg d'amandes : 1 kg. d'amandes blanches + 1,65 kg d'amandes brunes.

Les deux sortes d'amandes ont été prétraitées au méthanol froid pendant 15 heures ; si pour les blanches nous avons utilisé un alcool anhydre (méthanol redistillé sur chaux vive) nous n'avons pas jugé utile de prendre cet alcool pour traiter les amandes légèrement avariées ; nous avons utilisé

le méthanol ordinaire qui est à 99,5% cependant.

a) Amandes blanches -

Méthanol : Extrait (52g) ; Tourteau sec (946 g)

Ether : Extrait (480g) $I_a = 1,5$, $I_{\text{iode}} = 210$, $I_{\text{oh}} = 70$

Ether de pétrole : Extrait (75g) $I_a = 1$, $I_{\text{oh}} = 70$; Tourteau blanc sec (390g).

b) Amandes brunes -

Méthanol : Tourteau sec ; Extrait -(80g)

Ether de pétrole : tourteau sec ; extrait (90g) $I_a = 2$

Ether : Tourteau jaune (730g) ; extrait (465g) $I_a = 15$.

Spectres d'absorption infra-rouge et ultra violette

1) Les premier spectres en infra-rouge ont été pris, à la Faculté de Pharmacie, sur un appareil Baird, grâce à l'obligeance de Messieurs Guy et Hespel.

Par la suite ils ont été pris à l'Ecole Normale Supérieure sur un appareil Perkin-Elmer-21 à double faisceau.

2) Les spectres en ultra-violet ont été pris sur un appareil Beckmann enregistreur ; le solvant utilisé est l'alcool à 95% spécialement redistillé (9).

DEUXIEME PARTIE

SEPARATION DES CONSTITUANTS

Nous avons vu, en conclusion de la première partie, que si l'on veut séparer les divers acides gras composant les glycérïdes de l'huile d'Ongokéa, il est préférable d'opérer sur les produits obtenus par scission de ces glycérïdes:

acides gras, sels de ces acides, ou esters de mono-
-alcools.

Nous avons porté notre choix sur les esters méthyliques faciles à préparer à partir de l'huile et plus faciles à chromatographier que les acides.

Mais auparavant, nous tenons à donner un aperçu des différents résultats obtenus avant nous et qui ont influencé notre choix.

TRAVAUX ANTERIEURS -

A. HEBERT (7) étudie, le premier, en 1896, la composition de l'huile extraite des graines d'Isano ou Ungueko : elle représente 60% du poids des amandes sèches et serait, d'après

cet auteur, très siccative. Il a tiré de cette huile 86% d'acides gras répartis ainsi :

acides gras liquides : $\left\{ \begin{array}{l} 15\% \text{ d'un acide présentant les mêmes} \\ \text{propriétés que l'acide oléique} \\ 75\% \text{ d'un acide oxydable, analogue à l'acide linoléique} \end{array} \right.$

acide gras solides : 10% d'un acide blanc, mais qui se colore en rose à l'air et qui absorbe deux fois plus de brome que l'acide Oléique. Il le nomme acide Isanique et lui attribue la formule brute $C_{14}H_{20}O_2$, après analyse.

Ed. HECKEL (3), en 1902, décrit l'arbre et la noix d'Ongokéa, mais se réfère à A. HEBERT, pour l'étude chimique. J. CLAESSENS (6) en 1911, L. TIHON (5) et GOOSSENS (4) en 1921, tous trois établis au Congo Belge, donnent quelques résultats d'analyse des amandes, plus ou moins prétraitées d'ailleurs et rappellent les travaux d'HEBERT. Ces trois auteurs indiquent brièvement quelles pourraient être les applications industrielles de cette huile, et les conditions de ramassage qui devraient précéder le traitement des amandes, pour obtenir une huile de qualité.

Avec J. VAN LOON (11) commence une série de publications relatives à l'étude chimique de l'huile. P. DELTOUR (12) en 1935, isole et identifie les acides saturés suivants (sa communication ne comporte aucun détail opératoire) : caproïque, caprique, laurique, palmitique, stéarique, arachidique. Parmi les acides non saturés, il ne trouve ni acide oléique, ni aci-

de linoléique, ni acide isanique ; par contre il mentionne un acide cyclique en C_{18} ou C_{20} qui possède les mêmes propriétés que celui décrit par A. HEBERT (10) et qui absorbe par réduction catalytique cinq molécules d'hydrogène par molécule.

Il affirme l'absence de tout acide-alcool.

A. STEGER et J. VANLOON (13) donnent la composition suivante de l'huile :

Acides gras totaux (A.G.T.)	: 92,3%	$\left\{ \begin{array}{l} 2\% \text{ saturés} \\ 90,3\% \text{ non saturés} \end{array} \right.$
Insaponifiable	: 1,1%	
Radical glycérol	: 3,5%	
Insolubles ou volatils	: 3,1%	

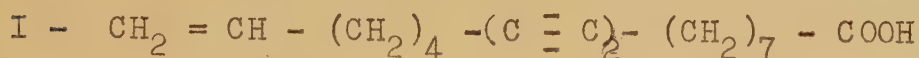
Les esters éthyliques préparés à partir des acides gras totaux donneraient, par distillation, une fraction contenant un ester linoléique (9 - 12 - 15 éthylénique) et un ester mono-éthylénique et monoacétylénique en C_9 ; une deuxième fraction de ces esters contiendrait un ester possédant une double et une triple liaisons.

Par hydrogénation complète, puis distillation de ces acides totaux les auteurs isolent l'acide stéarique et un acide hydroxystéarique différent de celui donné par l'huile de ricin.

H.A. BOEKENOOGEN (14), à la même date, fait paraître une critique des résultats des auteurs précédents.

En 1946, A. CASTILLE et ses collaborateurs (15) font

connaître les résultats de leurs recherches : en se basant sur les spectres RAMAN, sur l'analyse élémentaire et sur l'ozonolyse, CASTILLE peut affirmer que la formule de l'acide isanique est la formule I, et non la formule II (qui était également compatible avec certains résultats antérieurs).



Puis A. STEGER et J. VAN LOON (16), publient plusieurs articles dans lesquels ils réfutent les critiques adressées par BOEKENOOGEN et justifient leurs conclusions :

- l'huile n'est pas siccative
- dans le mélange des acides totaux on peut mettre en évidence un acide-alcool.

Voici d'ailleurs comment ces auteurs démontrent la place qu'occupe la fonction alcool dans la chaîne carbonée.

"Les acides gras totaux d'Isano, traités à froid par l'éther de pétrole, se séparent en acides solubles dans ce solvant (riches en saturés) et en acides insolubles dans ce solvant.

Les acides insolubles estérifiés puis acétylés et hydrogénés donnent un mélange d'esters saturés acétylés et d'esters saturés non acétylés.

Ce mélange est saponifié et l'ensemble des acides obtenus soumis à une deshydratation : on obtient ainsi un mélan-

ge d'acides saturés et d'acides éthyléniques.

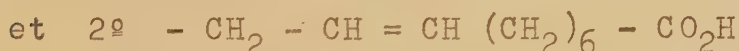
On distille le mélange et la fraction riche en acides éthyléniques est estérifiée, bromurée et redistillée, cela mène à un mélange d'esters saturés non bromés (en faible quantité) et d'esters saturés bromés.

On enlève le brome et soumet le mélange obtenu à une distillation qui donne des esters éthyléniques purifiés ; on les saponifie et distille les acides gras éthyléniques ainsi obtenus, les acides ont un indice d'iode de 92. Ozonés, ces acides donnent naissance à des diacides dont l'acide octadioïque (acide subérique)".

A. STEGER et J. VAN LOON concluent en attribuant à la fonction alcool la position 9 par rapport à la fonction acide prise comme point de départ :



Or la deshydratation de cet acide donne au moins deux acides éthyléniques :



si le 2ème donne bien par ozonolyse le diacide en C_8 , le 1er donne, lui, le diacide en C_9 .

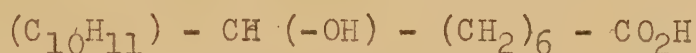
Il ne semble donc pas que la suite de réactions mentionnées puisse permettre d'affirmer que l'hydroxyacide présent ait sa fonction alcool située sur le carbone 9.

En 1942 M. FAUVE (17) publie le résultat de ses recher-

ches sur la composition des acides gras de l'huile et aussi sur l'application de cette huile dans l'industrie des peintures et vernis ; on peut dire que ce travail est à la base de toutes les études faites sur l'huile dans ce domaine.

Il donne la répartition suivante des acides gras non saturés : acide oléique 22,7%, acide isanique 73,7%. Ces chiffres ont été déduits de mesures d'absorption d'hydrogène suivies de mesures d'indices d'iode ; ils ne tiennent pas compte des acides hydroxylés.

En 1951 J.P. RILEY (18) établit la position du groupement hydroxyle dans la molécule de l'acide isanolique, acide d'une fraction des acides gras totaux enrichie en composé (s) hydroxylé (s) ; la fonction alcool est portée par le huitième atome de carbone :



H.P. KAUFMANN et ses collaborateurs publient à cette date également, une longue et intéressante étude de l'huile de Boléko.

Cet auteur s'applique d'ailleurs à valoriser l'huile, en vue de son application dans l'industrie des peintures et vernis.

Les résultats qu'ils présentent sont nombreux et intéressants :

- Extractions menées sur l'huile, sur les acides gras, sur les esters. Cette méthode ouvrirait des "perspectives encourageantes". C'est ainsi qu'à partir de petites quantités

d'acide isanolique "pur" ils donnent les spectres d'absorption U.V. et quelques propriétés physiques.

- Adsorption chromatographique des acides
- Hydrogénation de l'huile

Ils sont les premiers à chiffrer la teneur en acide(s) hydroxylé(s) d'après l'indice d'hydroxyle : 44%. Cependant ils terminent en mentionnant que les acides totaux saturés fournissent 33% d'acide hydroxystéarique.

Il est important, en résumé, de remarquer que, s'ils ont obtenu de l'acide isanolique pur, dont ils rapprochent la formule de celle de l'acide Isanique, c'est à dire :

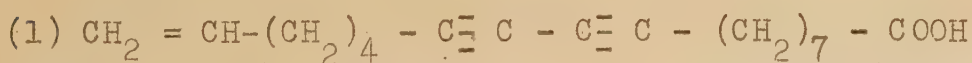


ils n'ont pas séparé, de l'acide isanique, la totalité de l'acide isanolique contenue dans l'huile.

En 1952, commence la série des publications de E.R.H. JONES (20) sur les composés acétyléniques naturels ; J.B. ARMITAGE (20) donne les spectres en ultra-violet de l'acide érythrogénique (acide isanique naturel) et conclut à la présence d'un acide comportant le groupement :



En 1953 enfin, H.K. BLACK et B.C.L. WEEDON (21) effectuent la synthèse de l'acide isanique ; la formule I est définitivement prouvée :



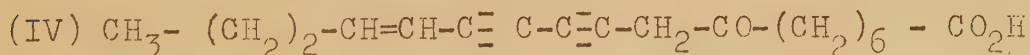
Nous terminerons cette revue des travaux antérieurs

aux nôtres par ceux de A. SEHER (22) et de Ed. de VRIES (2) ; nous en avons eu connaissance au cours de nos recherches.

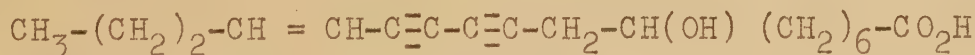
A. SEHER (22), après une critique serrée des résultats acquis auparavant, étudie l'huile de Boléko et, plus particulièrement les acides gras qu'on en retire.

Nous nous attacherons plus particulièrement à ses travaux sur l'acide "Isanolique". SEHER sépare les acides gras totaux en acides solides et acides liquides : ces derniers contiennent une grande partie des acides hydroxylés et de l'acide oléique, il élimine le plus possible l'acide oléique et transforme le reste en esters méthyliques ; 13 g. d'acides donnent 13 g. d'esters ayant pour indice d'hydroxyle 84,3.

Par oxydation ménagée de 11 g. de ces esters il aboutit à 1,8 g. d'un ester cétonique pur dont il prouve la structure (IV) par ozonolyse et identification des acides obtenus par cette oxydation :



Il en déduit la formule de l'acide hydroxylé qu'il nomme isanolique.



Nous pensons, et Ed. De VRIES devait par la suite nous le confirmer, que cette formule de l'acide isanolique ne découle pas forcément de la suite de réactions effectuée par SEHER.

Des esters contenant 44,8% d'acide isanolique ($I_{on}=84$, SEHER ne retire que 14% d'ester cétonique (11g des esters ont fourni 1,8g d'ester cétonique pur).

Cependant l'étude de SEHER est très intéressante, il a chromatographié les acides gras et les esters méthyliques sur alumine : cette méthode ne semble pas donner de résultats tout à fait probants. Enfin Ed. de VRIES (2), dont le travail très documenté aussi bien du point de vue chimique que botanique, apporte une contribution capitale à l'étude de l'huile de Boléko. Il a isolé l'acide isanique et l'acide isanolique par la différence de solubilité de leurs sels alcalins dans des solvants anhydres. Il a obtenu ainsi des produits "analytiquement" purs ; mais il pense, en accord avec J.B. ARMITAGE (20) et MEADE (23) que la présence d'isomères pour chacun de ces deux acides est plus que probable.

Voici les résultats, d'Ed. de VRIES :

Acide isanique 51,4%

Acide isanolique 40%

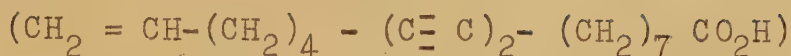
Acides gras saturés solides et liquides 3%

Acide linoléique 1,6%

Acides gras très insaturés, à bas poids moléculaire 4%

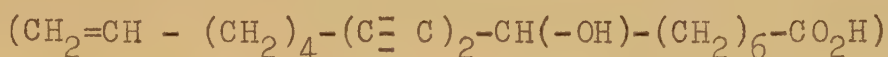
Les premiers acides sont vraisemblablement accompagnés d'isomères, parmi lesquels Ed. De VRIES signale :

- pour l'acide Isanique :



l'acide Bolécique qui contient le groupement $-\text{CH} = \text{CH} - (\text{C} \equiv \text{C})_2$
cet acide est présent à raison de 5% de l'acide isanique naturel ou acide érythrogénique de J.B. ARMITAGE.

- pour l'acide Isanolique :



l'acide gorique (cf. acide isanolique de A. SEHER) qui aurait pour formule : $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_2 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{C} \equiv \text{C})_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}(-\text{OH}) - (\text{CH}_2)_6 - \text{CO}_2\text{H}$
cet acide serait présent à raison de 6% des acides gras totaux, ce qui réduit à 36% la teneur en acide isanolique dans l'huile.

METHANOLYSE DE L'HUILE -

Nous avons vu plus haut la nécessité d'effectuer nos séparations sur les produits résultant du traitement des glycérides soit par une base soit par un alcool.

Nous avons choisi de travailler sur les esters méthyliques :

- car ils sont faciles à préparer et à conserver
- car les acides ou les sels sont très instables même si l'on prend la maximum de précautions.

a) Catalyse alcaline de la méthanolyse.

Malgré quelques difficultés dans l'adaptation des mé-

thodes usuelles de méthanolyse des corps gras (24) (25), nous avons préparé ces esters méthyliques de l'huile d'Ongokéa par action du méthanol en grand excès en présence de méthylate de sodium ; les rendements sont de l'ordre de 85% en poids par rapport à l'huile traitée.

Cependant nous n'avons pas poursuivi dans cette voie à cause de la nature des acides. F. BOHLMANN (26) a en effet montré que la triple liaison réagit facilement avec les alcools en milieu alcalin :



Aussi avons nous préféré opérer en milieu acide.

b) Catalyse acide de la méthanolyse.

Cette méthode, qui consiste à faire agir sur le corps gras du méthanol anhydre contenant 1,5% de son poids d'acide chlorhydrique pur, nous a donné toute satisfaction ; nous n'avons jamais eu d'émulsion dans ce cas. Les rendements sont bons puisqu'ils sont au minimum de 90% en poids de l'huile traitée c'est à dire, aussi, pratiquement, 90% du rendement théorique.

Nous avons obtenu ainsi, à partir des diverses huiles des esters méthyliques présentant les indices suivants :

TABLEAU IX

Huiles (origines)	I _a	I _{oh}	I _{sapo}	I _{iode}
NOURYLANDE.....	0	81,5	180	207
ARNAUD (huile industrielle pré-traitée)	0	80	-	228
Belge	0	60	193	210 - 215

SEPARATION DES ESTERS METHYLIQUES PAR CHROMATOGRAPHIE

I - Recherches des adsorbants.

ALUMINE

Nous avons utilisé d'abord une alumine neutre (alumine WOEHLM) en y faisant passer une solution des esters dans l'éther de pétrole léger.

Un premier essai effectué sur 20 g. d'esters ne nous a permis de récupérer que 60% du produits de départ et en un nombre de fractions élevé. Nous nous sommes aperçu que la méthanolyse avait été mal conduite et que nous nous trouvions en présence d'un mélange complexe d'esters, de glycérides partiels, d'où l'indice d'hydroxyle anormalement élevé : 12°.

Un deuxième essai portant sur 40 g. d'esters préparés à partir de l'huile industrielle par méthanolyse chlorhydrique (I_a = 0 -- I_{oh} = 80 - I_{iode} = 228) a échoué également :

50% des esters restent fixés et résistent à l'action du méthanol, même au soxhlet ; les 50% élués se répartissent en trois fractions.

TABEAU X

Eluants	Benzène (B)	B+ 2% éthanol absolu	B+ % croissant en méthanol
poids élué (% par rapport aux esters)	6,33g. (15,8)	11,16g. (28)	1,9g. (4,75)

Les spectres d'absorption infra-rouge des deux premières fractions sont identiques.

Devant l'échec de ces essais conduits avec l'alumine, dans les conditions où nous avons opéré, nous avons recherché d'autres absorbants.

AMIDON

Une colonne d'amidon (amidon en poudre versé dans l'éther de pétrole) ne retient pas du tout les esters qui sécoulent au bas de la colonne avec leur solvant, l'éther de pétrole.

CELLULOSE EN POUDRE

Le résultat est identique à celui que l'on obtient avec l'amidon ; ces deux produits ne conviennent pas à la chroma-

tographie des esters par absorption.

GEL DE SILICE

Le gel de silice, comme nous le verrons par la suite, nous a donné entière satisfaction.

II - CHROMATOGRAPHIE D'ABSORPTION DES ESTERS SUR GEL DE SILICE

a) Nous avons disposé pour notre étude de deux sortes de gel :

- un gel de silice, français, pour chromatographie, de qualité ordinaire, pour les cinq premiers essais.

- un gel de silice, français, de qualité constante et dont le fournisseur (la Maison Touzart et Matignon) nous a aimablement communiqué les caractéristiques physiques ; il nous a servi pour les essais suivants.

b) Les essais 1 à 4 ont porté sur les esters préparés à partir des noix belges ; leurs indices étaient les suivants :

$$I_{OH} = 60 \quad - \quad I_{sapo} = 193 \quad - \quad I_{iode} = 215$$

Pour l'essai 5 nous avons utilisé les esters obtenus par méthanolyse chlorhydrique de l'huile industrielle (de la Société ARNAUD)

$$I_{OH} = 78 \quad - \quad I_{sapo} = 190 \quad - \quad I_{iode} = 220$$

c) La méthode employée est classique : préparation "humide" de la colonne, fixation des esters en solution dans

l'éther de pétrole ou même (essai 5) directement sans solvant. Elution successive par solvants mélangés, pour les essais 1 et 2, puis, pour les essais 3 - 4 - 5, par des solvants-purs, nous évaporons les solvants, pesons les diverses fractions et suivons l'aspect des spectres Infra-Rouge.

d) Dans le tableau XI nous avons porté les % des esters élués par rapport à la quantité d'esters introduite, pour les essais n° 1 à n° 5.

TABLEAU XI

n° des essais (rap- port pondéral silice/esters)	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4	N° 5
Eluants successifs	(50:2)	(30:3)	(200: 20)	(500: 50)	(1200: 118,5)
Ether de pétrole	50%	58%	59,5%	55,4%	57%
Mélange 1/1 éther de pé- trole-benzène ou benzène pur (B)	10%	14%	22,5% (B)	29% (B)	31% (B)
Mélange 1/1 benzène-mé- thanol ou méthanol pur (M)	20%	23%	16% (M)	10,6% (M)	11,6% (M)
Ethanol absolu	5%	-	-	-	-
Total élué	85%	95%	98%	95%	99,6%

L'élution peut donc être considérée comme quantitative étant donné le % de pertes que l'on peut admettre dans le cas de nombreux transvasements opérés pour les évaporations.

Quelle que soit l'origine des esters et malgré le faible rapport absorbant : absorbé, les résultats concordent grossièrement entre les divers essais.

Nous avons été amené à tirer des conclusions à partir de cette première série de résultats (27) portant sur les caractéristiques chimiques et spectrographiques.

Indices chimiques.

TABLERAU XII

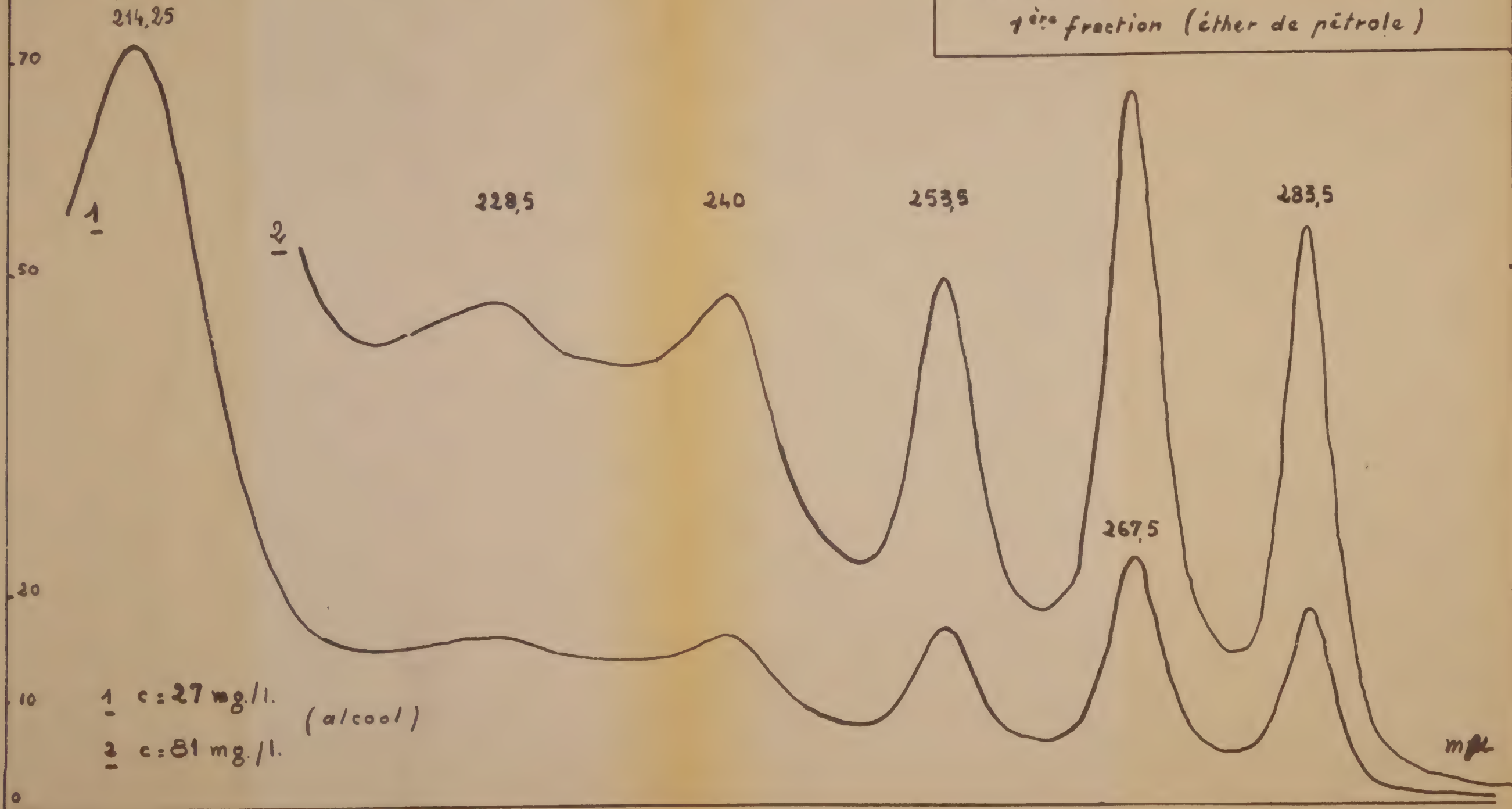
Eluants successifs	Essai n° 3		Essai n°4	Essai n°5			
	I _a	I _{OH}	I _{OH}	I _a	I _{OH}	I _{iode}	I _{sapo}
Ether de pétrole (E.P.)	0	9	4	0	15	178	186
Benzène	0	155	140-145	5	130	226	200
Méthanol (partie soluble dans E.P.)	5	160	140	8	180	204	186
Méthanol (partie insoluble dans E.P.)	7	175	-	-	-	-	210

spectres. Le spectre infra-rouge confirme les résultats de l'analyse chimique, à savoir que la première fraction ne contient pratiquement pas d'esters hydroxylés ; nous en avons conclu (27) que :

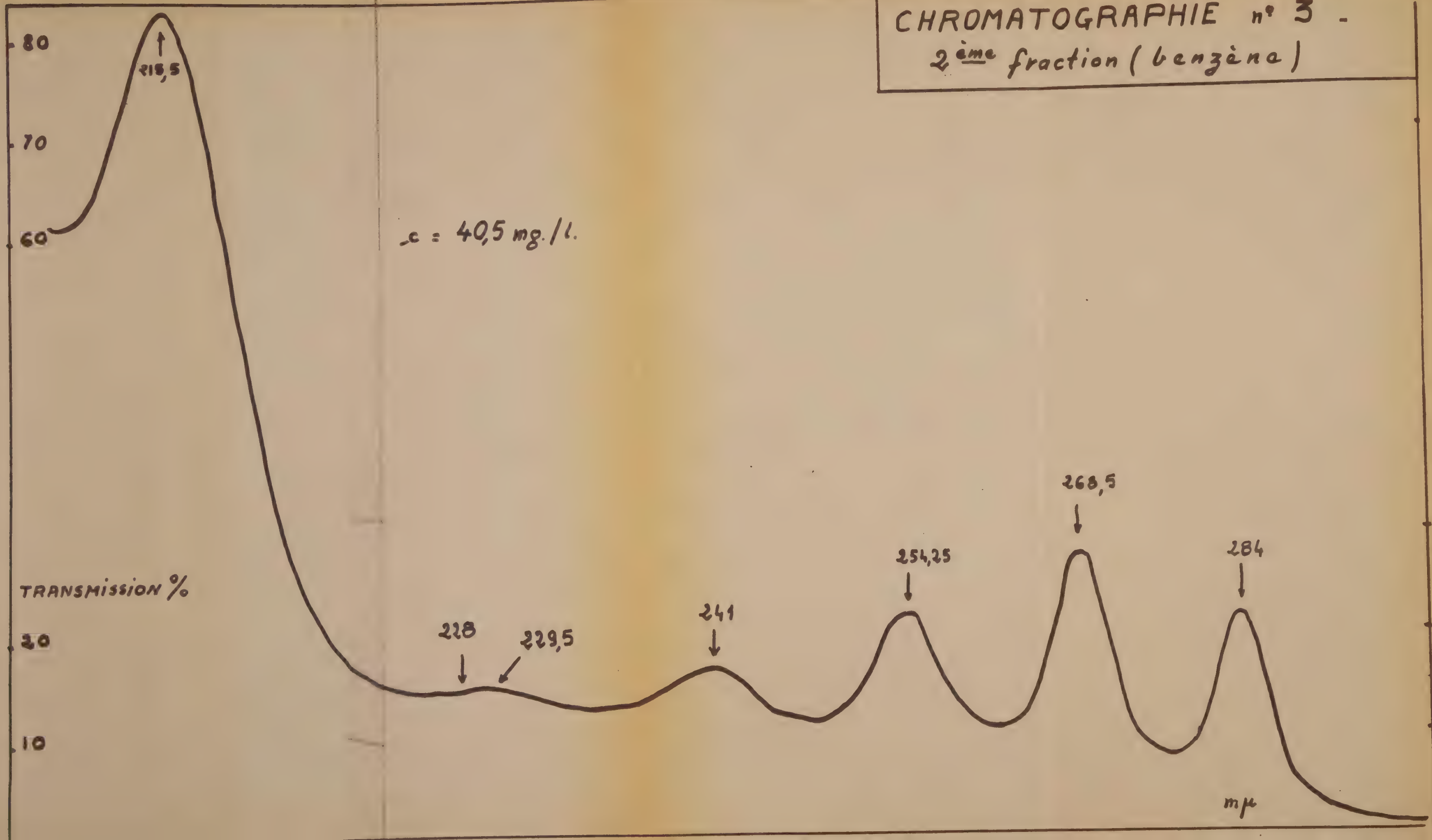
- la 1ère fraction contient les esters saturés, les esters éthyléniques et l'isanate de méthyle.

CHROMATOGRAPHIE n° 3

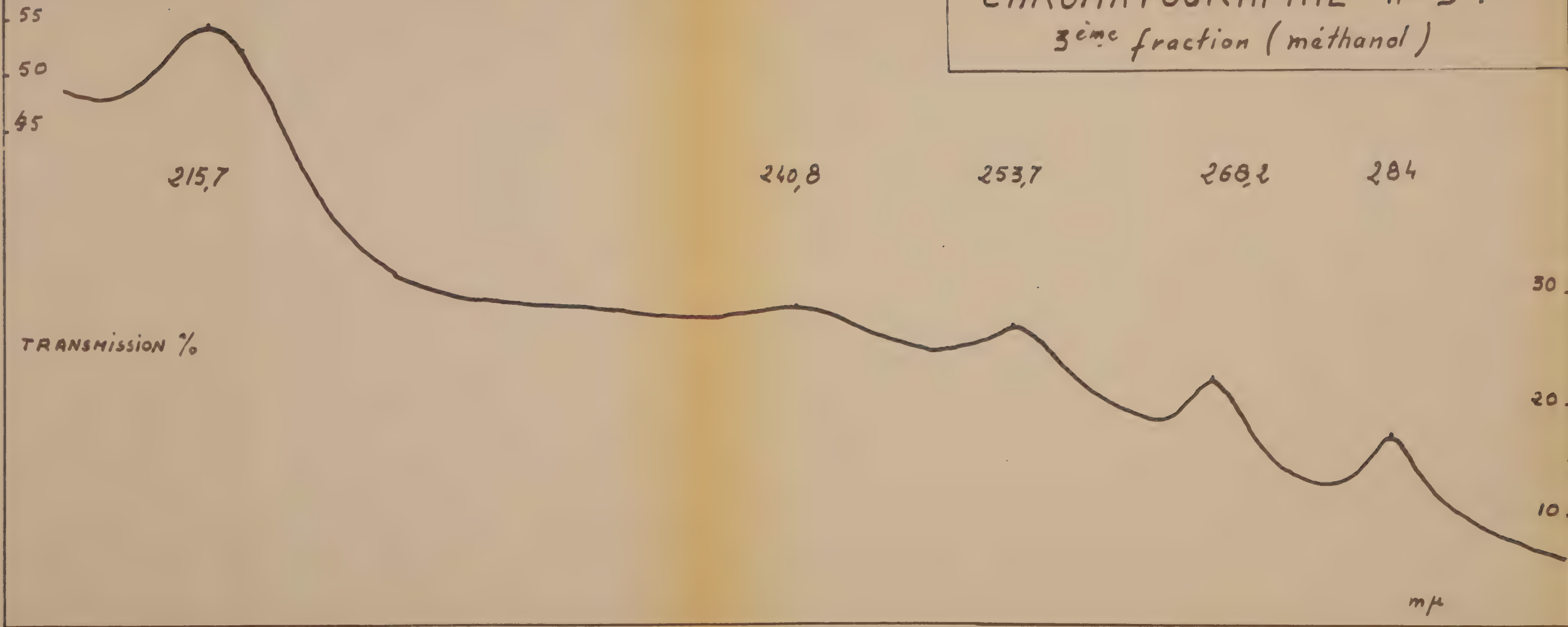
1^{ère} fraction (éther de pétrole)



CHROMATOGRAPHIE n° 3 -
2^{ème} fraction (benzène)



CHROMATOGRAPHIE n° 3.
3^{ème} fraction (méthanol)



- les 2ème et 3ème fractions contiennent les composés ène-diyniques et ène-diyne-olique.

Nous avons également étudié l'absorption dans l'ultra-violet, prenons l'essai n° 3 par exemple ; les deux premières fractions présentent les bandes d'absorption caractéristiques du groupement ène-diynique avec les longueurs d'onde maxima en millimicrons : 229, 240, 253, 267, 280 et les bandes du groupement diynique 212 et 225, les premières y dominant ; dans la troisième fraction au contraire ce sont les dernières qui dominant.

Nous pensons donc que l'isanolate de méthyle s'élue le dernier, par le méthanol ; nous nous appuyons, pour l'affirmer, sur les résultats de l'analyse chimique (indice d'hydroxile) et sur l'aspect des spectres en infra-rouge.

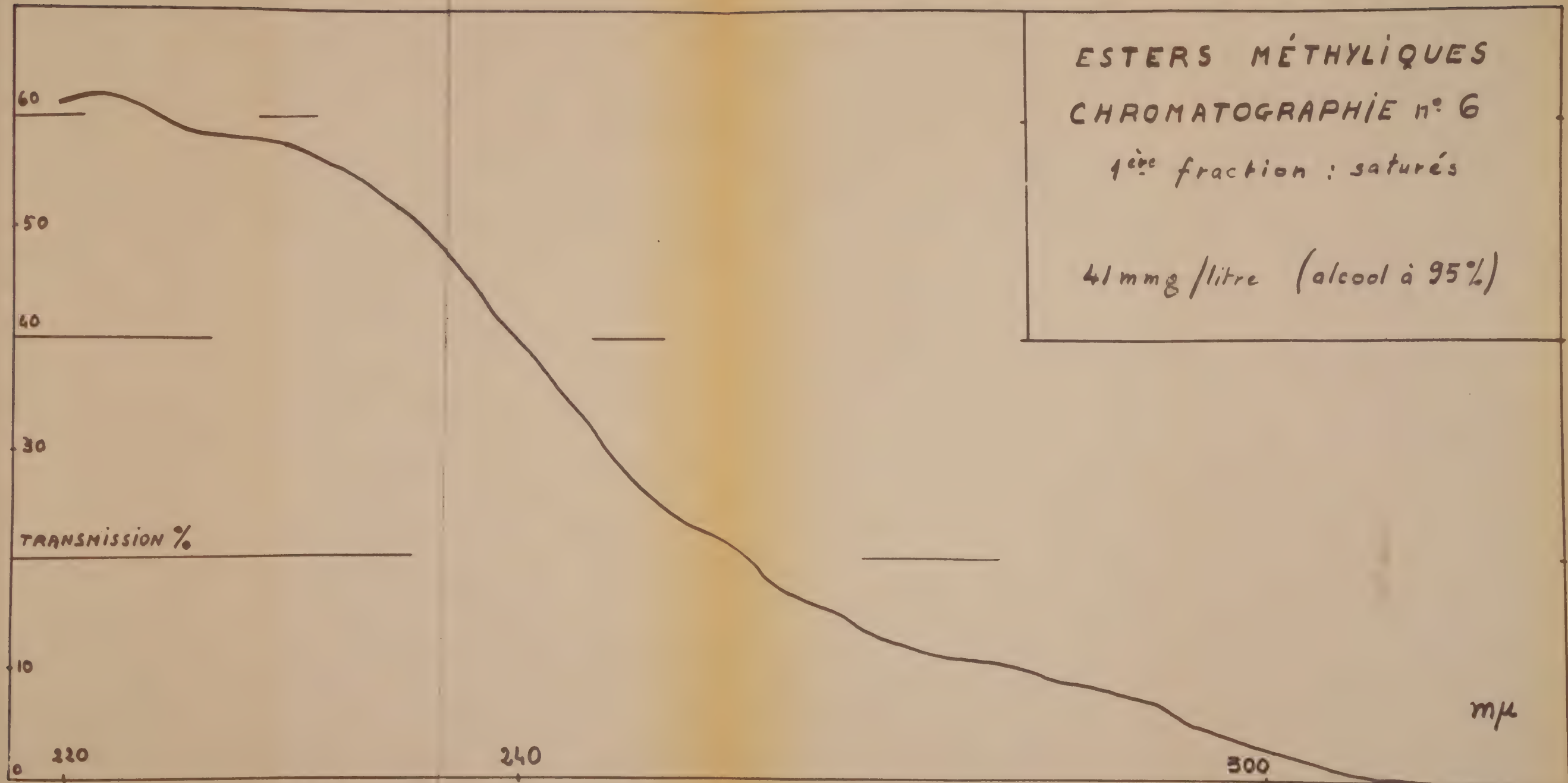
Pour terminer cette première série de résultats, nous avons vérifié la faible teneur en composés hydroxylés de la première fraction éluee par l'éther de pétrole ; un deuxième passage sur gel de silice dans les mêmes conditions que le premier, annule l' I_{OH} et fait disparaître totalement la bande à 2,95 microns dans le spectre I.R. Ceci a été vérifié dans les essais n° 4 et n° 5.

e) l'essai n° 6 peut-être considéré comme un essai de transition ; pour effectuer ce 6ème essai nous avons dû renouveler notre stock de gel de silice et le nouveau lot s'est

ESTERS MÉTHYLIQUES
CHROMATOGRAPHIE n° 6

1^{ère} fraction : saturés

41 mg/litre (alcool à 95%)



révélé différent du premier ; nous avons eu par la suite l'explication : seul le nouveau gel de silice est disponible actuellement et il s'agit d'un gel dont la fabrication est suivie, nous avons la courbe donnant la répartition moyenne des pores suivant leur surface.

Nous avons utilisé pour cet essai n° 6 un mélange des deux gels.

L'élution a été faite en employant successivement des solvants purs ou de concentration fixe. Pour chaque changement de solvant il existe donc une fraction intermédiaire qui correspond à l'élution d'une substance par le mélange de deux solvants successifs.

Nous donnons ci-dessous le résultat de l'élution (éluant-poids élué en grammes - % par rapport aux esters traités - aspects des spectres)

Ether de pétrole (Eb. 30-40°) : 0g.

Mélange 1/1 éther de pétrole : 2,5g ; 2,5% ; esters saturés
30-40/40-60° (IR et UV)

Ether de pétrole (Eb. 40-60°)	: 2,4g	} 8,35% ; bandes de doubles liaisons - HC = CH -
Héxane	: 3,3g	
Cyclobexane	: 2,65g	

1,5 (fraction intermédiaire)

1% de benzène dans l'éther de pétrole 30-40°	: 1,4g	} 34,6% Bandes des groupements vinyliques acétylénique et ester
Benzène	: 33,2g	

Acétone : 49,75g ; 49,75% mêmes bandes + celles de groupement -OH

Méthanol : 0,3g

Résidu (résidu fixé sur la colonne) : 0,95g

Total élué : 97,95g soit 97,95%

Ce 6ème essai nous a donc permis de séparer les esters méthyliques d'Ongokéa (huile extraite à l'éther $I_{OH}=70$) en quatre groupes présentant des différences fondamentales :

1° - esters saturés : 2,5%

2° - esters éthyléniques ... : 8,35%

3° - esters acétyléniques non hydroxylés : 34-35% (fraction benzénique)

4° - esters acétyléniques hydroxylés : 50% (fraction acétonique)

Nous avons repris la fraction benzénique ($I_{OH} = 5$ $I_{iode} = 244 - I_{sapo} = 200$) de la même manière ; en opérant sur 20 g. nous avons obtenu les résultats suivants (poids des fractions en grammes) par élution avec les solvants employés successivement :

cyclohexane : 1,10 g - 5,5% des esters traités

benzène: 16,86 g -84,3% " "

acétone: 0,90 g - 4,5% " "

Total: 18,86 g -94,3% " "

Les deux premières fractions ont des spectres d'absorption infra-rouge identiques et d'où est absente la bande à 2,95 microns (3.400-cm^{-1}) due au groupe - OH

Essai n° 7

Cet essai a porté sur les mêmes esters que pour l'essai n° 6 mais avec le nouveau gel seul.

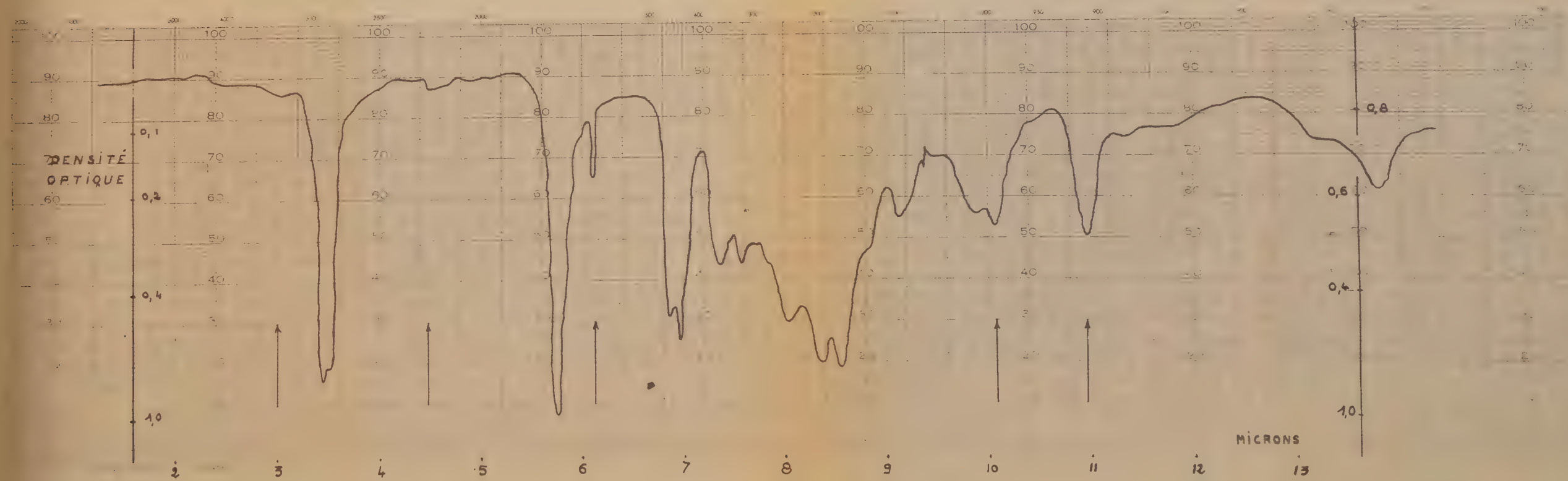
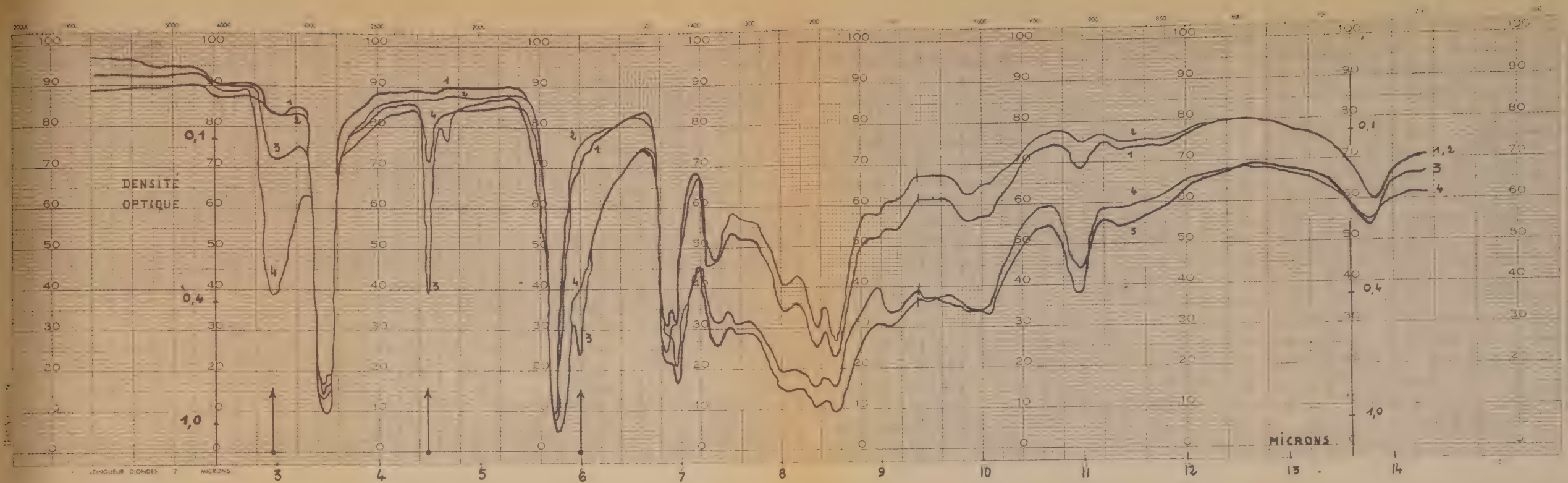
Pour comparer les adsorbants on utilise en particulier la variation de l'indice de réfraction d'un solvant élué, en fonction de la durée de l'élution (33 et 34); un mélange de benzène et d'éther de pétrole 40-60% (20% - 80%), percolé à travers une colonne est fractionné à la sortie de la colonne, et on mesure le volume à partir duquel le percolat présente le même indice que le mélange initial.

Essai n° 6 (mélange des deux gels) volume "de rétention" à travers 10 g. de mélange des gels : 9 cc.

Essai n° 7 (nouveau gel) volume de rétention : 12 cc.

Ce 7ème essai nous a donné le résultat suivant :

<u>Eluants successifs</u>	<u>% des fractions éluées en poids</u>
Ether de pétrole (Eb. 40-60%)	0,3
Cyclobexane	0,15
Benzène	45,7
	0,85 (fraction intermédiaire)
Acétone	50
Total	97%



Les spectres d'absorption en infra-rouge nous révèlent que :

- avant la fraction benzénique passent les composés non acétyléniques et non hydroxylés.

- le benzène élue des esters possédant les groupes vinylique, acétylénique, et pratiquement pas d'hydroxyle

- l'acétone élue les esters possédant, outre les groupes indiqués ci-dessus, le groupe hydroxyle.

Nous avons repassé la fraction benzénique, dans les mêmes conditions ; voici les % élués (en poids) par les solvants successifs.

Ether de Pétrole0

Cyclohexane3,9

1,1 fraction intermédiaire

Benzène85

Acétone 5,7

Total 96

Ici encore les spectres infra-rouge nous montrent :

- qu'avant la partie benzénique il n'y a pas de composés acétyléniques

- que l'acétone élue les composés hydroxylés

Donc nous avons séparé les esters méthyliques, sur le nouveau gel (essai n° 7) en :

- une fraction non acétylénique 2,75%

- une fraction acétylénique non hydroxylée.... 39%
- une fraction acétylénique hydroxylée 53%

III - RESULTATS - CONCLUSION.

Nous avons donc séparé les esters méthyliques préparés à partir de l'huile d'Ongokéa en :

esters non acétyléniques (env.10%)	{ saturés 2,5%
	{ éthyléniques .. 8,85%
esters acétyléniques (env.90%)	{ non hydroxylés. 30-40%
	{ hydroxylés 50%

L'aspect des spectres d'absorption en U.V. nous indique que nous devons nous trouver en présence de composés énediyniques, en particulier dans la fraction non hydroxylée ; ces composés ont déjà été mentionnés par MEADE (23), A. SEHER (22), Ed. DE VRIES (2), mais seul A. SEHER en a isolé une certaine quantité pour en prouver la structure.

Nous pouvons rapprocher de nos résultats ceux indiqués par H.P. KAUFMANN ou par Ed. de VRIES :

acide isanolique	44%
acide isanique	51%
acide isanolique	40%

En conclusion, nous pouvons affirmer que la chromatographie d'adsorption sur gel de silice constitue une méthode

de choix pour l'étude des esters méthyliques de l'huile d'ongokéa. Elle nous a donné satisfaction pour la séparation Isanate, Isanolate de Méthyle ; nous n'avons pu toutefois effectuer la séparation des isomères de ces composés, isomères qui ont été mentionnés par MEADE, J.B. ARMITAGE, A. SEHER et Ed. de VRIES : les acides gorique et bolecique.

PARTIE EXPERIMENTALE

I - Méthanolyse alcaline.

1^{re}) 100 g. d'huile extraite à l'éther ($I_a = 1$, $I_{OH} = 70$, $I_{sapo} = 175$, $I_{iode} = 215$) sont traités par une solution de méthylate de sodium à 40° : 0,5 g de sodium dissous dans 27 g. de méthanol.

Après 4 heures on rajoute 60 cc. de méthanol et porte à ébullition pendant 3 heures puis verse dans l'eau froide et extrait à l'éther.

Après lavage à l'eau, séchage sur SO_4Na_2 anhydre, la phase éthérée donne après évaporation du solvant, 93 g. d'esters.

$$I_a = 1-2 \quad - \quad I_{sapo} = 182 \quad - \quad I_{iode} = 205 \quad - \quad I_{OH} = 115-120$$

c'est cette valeur de I_{OH} qui montre que la méthanolyse a été incomplète. La chromatographie nous l'avait fait supposer.

2^{de}) 150 g. d'huile extraite à l'éther sont traités à la température du laboratoire, par 3 g. de soude en pastilles dissous dans 350 cc. de méthanol : la couleur blanchâtre au dé-

but, devient brune en 15 minutes. On porte alors à 30° pendant 5 heures puis on distille le méthanol lentement en terminant sous le vide de la trompe à eau.

On verse dans l'eau froide et extrait à l'éther : il y a formation d'une émulsion que l'on brise par addition d'acide chlorhydrique dilué ; on lave la phase étherée à l'eau, sèche sur SO_4Na_2 et évapore le solvant : poids des esters : 141 g. (94% du poids de l'huile)

$$I_{\text{iode}} = 210 - I_{\text{OH}} = 78 - I_a = 24$$

3°) 400 g. d'huile extraite à l'éther ($I_a=15$; $I_{\text{iode}}=204$) sont traités par 150 cc. de méthanol dans lesquels on a dissous 2,5 g. de soude en pastilles. On agite 1 heure à température ordinaire, puis laisse reposer 2 heures : on peut alors séparer les deux phases qui ont décanté :

- la couche inférieure, de faible volume, comprend surtout le glycérol

- la phase supérieure est lavée à l'eau tiède saturée de sel (Cl Na) et il en résulte une séparation en une phase aqueuse et une phase organique ; celle-ci est lavée à l'eau froide : l'émulsion est brisée en acidifiant ; on extrait alors à l'éther. Après lavage, séchage et évaporation du solvant, nous obtenons 352 g. d'esters ($I_a = 0 - I_{\text{OH}} = 74 - I_{\text{iode}} = 216$) (88% de l'huile).

4°) 20 g. d'huile (idem) sont traités par 0,5% en poids de méthylate de sodium (on dissout 50 mg de sodium dans 20 cc.

de méthanol) ; on agite 1 heure à la température du laboratoire et laisse une nuit en repos. Le lendemain matin on verse le tout dans l'eau saturée de sel et extrait à l'éther ; il se forme deux couches. La phase éthérée est lavée à l'eau : l'émulsion qui se forme alors est brisée par addition de sel. Finalement après plusieurs lavages à l'eau salée, on peut laver à l'eau sans obtenir d'émulsion.

Cet essai a fourni 17,1 g. d'esters soit 85,5% du poids de l'huile.

Nous avons donc réussi la méthanolyse alcaline de cette façon.

II - METHANOLYSE CHLORHYDRIQUE

1) Nous avons utilisé la méthode de A. HALLER (41) on dissout 12,5 g. d'HCl gazeux dans 800 cc de méthanol distillé sur chaux vive : $\text{HCl} \% = 1,5\%$ en poids.

On agite 100 g. d'huile (Sté Nourylande) avec 200 g. de cette solution d'acide dans le méthanol, à la température ordinaire ; puis on laisse reposer la nuit : le lendemain il y a 2 couches ; on porte à ébullition 15 minutes et verse dans 400cc d'eau contenant 20 g. de Cl Na ; il se forme deux couches, on extrait à l'éther. La phase éthérée est lavée par une solution étendue de $\text{CO}_3 \text{Na}_2$, puis à l'eau et séchée sur $\text{SO}_4 \text{Na}_2$ et évapore l'éther.

On obtient ainsi 83 g. d'esters :

$$I_{OH} = 81-82, \quad I_a = 0, \quad I_{sapo} = 180, \quad I_{iode} = 207$$

2^e) Dans un 2^eme essai, nous avons utilisé une huile industrielle acide (Sté ARNAUD) que nous avons soumise à un prétraitement au méthanol froid par agitation puis centrifugation.

Les 3 fractions obtenues par ce prétraitement (l'extrait méthanolique, un dépôt intermédiaire, l'huile saturée de méthanol) ont été débarassées du solvant, puis posées :

Extrait au méthanol : 53 g.

dépôt : 10 g.

huile : 125 g.

total 188 g. soit 94% du poids
de l'huile initiale

C'est sur cette huile que nous avons effectué l'alcoolyse par 200 cc. d'une solution acide de méthanol (voir au 1^{er})

Nous avons obtenu 94 g. d'esters (94% du poids de l'huile)

$$I_a = 0-1 - I_{OH} = 80 - I_{iode} = 228$$

3^e) A partir d'une huile extraite des noix par l'éther ($I_a = 1 - I_{OH} = 70 - I_{iode} = 200-240 - I_{sapo} = 175-180$)

Nous avons préparé de la même façon que précédemment action de HCl gazeux en solution à 1,75% en poids dans le méthanol) des esters méthyliques avec un rendement de 97,5%.

$$I_a = 1 - I_{OH} = 60 - I_{sapo} = 193 - I_{iode} = 210-215$$

ce sont ces esters qui ont été chromatographiés sur gel

de silice dans les 3 premiers essais.

4) Enfin, une huile industrielle (Sté ARNAUD) a été soumise à l'alcoolyse, sans avoir subi au préalable, un traitement comme en 2°. Nous avons obtenu des esters présentant comme indices :

$$I_a = 0, \quad I_{OH} = 78, \quad I_{sapo} = 190, \quad I_{iode} = 220$$

III - CHROMATOGRAPHIE DES ESTERS SUR ALUMINE

a) Esters préparés suivant la méthode indiquée en I.1°

20 g. d'esters ont été dissous dans l'éther de pétrole 40°-60°, et cette solution passée sur une colonne d'alumine WOEHLM (force 1 suivant BROCKMANN).

Nous avons élué par différents solvants (tous nos solvants sont redistillés et purifiés au préalable). Le percolat est recueilli par fractions de 50 cc. ; nous pesons la quantité de produit de chaque fraction après évaporation du solvant. Nous changeons de solvant quand cette quantité devient négligeable.

Ether de pétrole 40° - 60° : ce solvant sépare les esters en trois bandes ; la zone supérieure reste stationnaire, la zone centrale se maintient aux environs de la mi-colonne, une série d'anneaux orangés se fixent dans le bas de la colonne.

Poids de substance éluée : 2,65 g.

C Cl₄ : cet éluant ne change pas l'aspect des anneaux dans la colonne. Poids élué : 0,65 g.

Benzène : cet éluant mélange les deux anneaux principaux.

Poids élué : 1,70 g.

Benzène + 2% d'éthanol absolu : la colonne n'est pas modifiée.

Poids élué : 4,25 g.

Benzène + 20% d'éthanol absolu :

Benzène + méthanol (1/1) :

Méthanol + pyridine (1/1) : l'élution par ces trois mélanges est négligeable.

Méthanol : élution négligeable.

Nous avons élué, à ce stade des opérations, 11,9 g. d'esters soit 5,95% en poids des esters chromatographiés ; nous estimons à 10% les pertes possibles durant les multiples transvasements de cet essai.

En raison des pertes importantes et de la grande quantité de produits retenus sur la colonne, cet essai n'est pas satisfaisant.

L'indice d'hydroxyle de 115-120 nous laisse supposer d'ailleurs que les esters traités devraient contenir une forte proportion de glycérides partiels. En effet, nous donnons, ci-dessous la valeur de l'indice d'hydroxyle pour :

Le Di-Isanolate de glycérine : 265

Les esters méthyliques totaux d'Ongokéa : 60 à 80 au
maximum

L'essai suivant a porté sur des esters exempts de glycérides partiels.

b) Esters préparés suivant la méthode du II (2°)

Nous avons utilisé la même alumine (alumine WOELM) : 425 g. pour 40 g. d'esters.

Nous avons employé une colonne de verre de 80 cm de long, de diamètre intérieur de 3,23 cm ; l'adsorbant occupe une hauteur de 50 cm.

Les esters sont mis en solution dans 50 cc d'E.P. 30° - 40° pour être passés sur la colonne.

L'élution se fait de la même façon que précédemment ; nous changeons de solvant quand l'éluat devient négligeable.

EP 30-40° : Poids élué - 0

EP 40- 60° : Poids élué - 0

Benzène : éluat recueilli par fractions de 100 cc. (siphon) : Poids élué 6,33 g. dans les 4 premières portions ; les 2 suivantes ne contiennent rien.

Benzène + 2% éthanol absolu : en 5 portions on élue 11,16 g.

Benzène + % croissant de méthanol (jusqu'à 50%)

En 10 portion de 100 cc. on élue 1,9 g.

Méthanol : l'élution est pratiquement terminée.

Poids total des esters élués : 20,36 g. soit 50% du poids des esters traités.

L'alumine est alors transvasée dans un soxhlet et extraite au méthanol, sans résultat.

Nous avons pris les spectres infra-rouge des deux fractions principales : ils sont identiques.

IV - CHROMATOGRAPHIE DES ESTERS SUR AMIDON

Dans une colonne de verre remplie d'éther de pétrole (Eb. 40-60°) nous versons 70 g. d'amidon KUHLMAN (lot n° 183g) nous faisons passer sur la colonne d'adsorbant 5 g. d'esters méthyliques (préparés suivant la méthode du III (b) ; le solvant fait passer les esters en une seule fraction. Poids des esters après passage sur la colonne environ 5 g.

V - CHROMATOGRAPHIE DES ESTERS SUR POUDRE DE CELLULOSE

Nous faisons passer 1 g. d'esters sur une colonne de 10 g. de poudre de cellulose WHATMANN ; il n'y a pas adsorption, les esters traversent la colonne sans être retenus. Esters après passage : 1 g.

VI - CHROMATOGRAPHIE SUR GEL DE SILICE (1ère série d'essais)

Le gel utilisé est celui que fournit la Maison TOUZART & MATIGNON : "gel français, pour chromatographie ; 100-200 mesh".

Nous avons d'abord essayé de la calibrer par la méthode de BROCKMANN, sans résultat net.

Par dessiccation à l'étuve à 110° pendant une nuit il perd 18,5% de son poids : 0,925 g. pour 5 g.

1er essai : 50 g. de gel mis dans un bécher donnent une pâte avec l'éther de pétrole 30°-40°. On verse cette pâte dans une colonne remplie d'éther de pétrole 30° - 40° :

longueur : 35 cm.; diamètre intérieur : 1,85 cm.

On laisse le gel se tasser seul ; il occupe alors une hauteur de 8 cm dans la colonne ; on verse au sommet de la colonne 2 g. d'esters, identiques à ceux de III b, en solution dans 5 cc. d'éther de pétrole, il n'y a pas de formation de zones, toute la colonne est colorée.

Nous éluons successivement par :

EP : 30°-40° : Poids élué - 1 g.

EP + Benzène (1/1) - Poids élué : 0,2 g.

Benzène : aucune élution

Benzène + 10% méthanol ordinaire (99,5%) : Poids élué
0,4 g.

alcool absolu : poids élué : 0,1 g.

Total élué : 1,7 g. (85%)

2ème essai : 30 g. de gel de silice sont versés dans une colonne garnie aux 3/4 d'ester de pétrole (EB. 30-40°)

longueur de la colonne : 30 cm.; diamètre intérieur
1,30 cm.

Nous indiquons ci-dessous la méthode que nous avons utilisée par la suite pour préparer nos colonnes chromatographiques.

La partie effilée de la colonne est munie d'un tampon de coton ; cette partie effilée ne comporte aucun robinet. Les graisses à robinet étant pour la plupart dissoutes par l'éther de pétrole, en particulier.

Le gel de silice est versé doucement dans l'éther de pétrole pour permettre aux bulles d'air de remonter à la surface ; et éviter ainsi le plus possible la formation de poches d'air dans la colonne de gel. Quand la totalité du gel a été versée, on remplit entièrement la colonne d'éther de pétrole on la bouche hermétiquement et on la renverse : le gel de silice descend lentement sur le bouchon et l'air occlus se rassemble dans la partie supérieure ; on remplit à nouveau d'éther de pétrole et ramène la colonne dans sa position normale. On répète l'opération de renversement jusqu'à ce qu'il n'apparaisse plus d'air.

En opérant ainsi nous avons obtenu des colonnes très stables dans le temps et les fixations d'esters nous ont donné des zones très régulières.

La colonne est soumise, avant la fixation des esters à une percolation continue par de l'éther de pétrole jusqu'à ce qu'elle se tasse d'elle-même ; la hauteur de la colonne de gel ne variera plus par la suite si l'on opère de cette façon.

On achève la préparation de la colonne en disposant du sable lavé aux acides sur le sommet de la colonne de gel : environ 1 cm de hauteur de sable.

Dans ce deuxième essai nous avons fixé 3 g. d'esters méthyliques en solution dans 2 cc. d'éther de pétrole (Eb. 30-40°) ; la colonne de gel avait 25 cm. de hauteur et les esters se sont fixés sur 7 cm.

Voici les poids élués par les solvants successifs :

Ether de pétrole (30-40°) : 1,75 g

Ether de pétrole (id)+Benzène (1/1) : 0,42 g.

Benzène + méthanol redistillé (5/1) : 0,70 g.

Total 2,87 g. (95,6%)

3ème essai -- 200 g. de gel de silice sont utilisés pour former la colonne (hauteur de gel 40 cm, diamètre de la colonne 2,75 cm) (Eb. 30-40°) et fixé sur la colonne (sur 10cm de hauteur).

Voici les poids des fractions éluées et les indices chimiques :

Ether de pétrole 30°-40° : 11,90g. ($I_a = 0$; $I_{OH} = 7$ et 11)

Benzène 3,01g. ($I_a = 0$; $I_{OH} = 155$)

et

1,44 g. ($I_a = 0$; $I_{OH} = 155$ à 160)

Méthanol 3,26 g.

Total : 19,61g. (98%)

Dans cet essai nous avons noté l'action spéciale du méthanol (anhydre) : l'éluat se sépare en deux fractions, il y a entraînement d'une partie de l'eau de constitution du gel ; l'élévation de température au niveau du front du méthanol est

grande (chaleur de dilution des solvants, chaleur de désorption de l'eau de constitution). De plus le gel a certainement perdu sa structure initiale après l'élution complète il est devenu blanc et opaque.

Les deux phases méthanoliques sont extraites à l'éther de pétrole : nous avons donc ce que nous appelons "les esters solubles dans l'éther de pétrole et les esters insolubles" (on évapore l'eau au bain-marie bouillant et sous le vide de la trompe à eau).

La fraction méthanolique se scinde en deux parties :

l'une soluble dans l'éther de pétrole :

0,80 g ($I_a = 5$; $I_{OH} = 157$)

l'autre insoluble dans l'éther de pétrole :

2,46 g ($I_a = 7$; $I_{OH} = 175$)

4ème essai : Nous avons utilisé une colonne de 120 x 3,6 cm. Le gel de silice (500 g) occupe une hauteur de 56 cm.

Les esters chromatographiés sont identiques aux précédents ; 50 g. sont dissous dans 10 cc. d'éther de pétrole 30-40°.

Les esters se fixent sur 12 cm.

L'élution est faite de la même façon ; voici les poids des fractions éluées :

Ether de pétrole 30°-40° : 27,7 g. ($I_{OH} = 4$)

Benzène : 14,46g. ($I_{OH} = 140$)

Méthanol : Cette fraction n'a pas été scindée comme dans l'essai précédent ; poids élué : 5,3 g. ($I_{OH} = 140$)

Poids élué : 47,5 g. (95 %)

Nous avons alors réélué la première fraction. Une première fois 10,1 g. de cette fraction ont été traités exactement dans les mêmes conditions opératoires : 100 g. de gel en une colonne de 31 cm. de hauteur et 2,21 cm. de diamètre.

10,1 g. de la fraction 1 ont donné :

a l'Ether de pétrole	8,17 g.	($I_{OH} = 0$)	81%
au benzène	1,16 g.		11,5%
au méthanol	0,84 g.		8,3%

Total10,17 g.

puis une deuxième partie de la même première fraction, encore dans les mêmes conditions : 15,45 g. sur 150 g. de gel.

Ether de pétrole	12,02 g.	77,80%	($I_{OH} = 0$)
benzène	2 g.	12,94%	
méthanol	0,47 g.	3,10%	
Total	14,49 g.	100%	

ce qui caractérise donc ces extraits par EP c'est l'absence de fonction hydroxyle.

5ème Essai : Nous avons dans cet essai utilisé des esters méthyliques différents des 4 premiers essais (cf. II 4)

$I_a = 0$; $I_{OH} = 78$; $I_{sapo} = 190$; $I_{iode} = 220$

La chromatographie a été faite dans les mêmes conditions à partir de 118,5 g. de ces esters dans une colonne de

verre 145 x 4,36 cm où nous avons placé 1200 g. de gel, en une colonne de 1 mètre de hauteur.

Les esters se sont fixés sur 15 cm.

L'élution nous a donné les résultats suivants (en poids et %)

Ether de pétrole : 67,45 g. 57%

benzène : 36,64 g. 31%

soluble dans l'Ether de pétrole : 10,05g. 8,5%
méthanol

insoluble dans Ether de pétrole : 3,68g. 3%

total élué : 117,82 g. soit 99,5%

Les indices ont été pris, ce qui donne :

TABLEAU XIV

FRACTIONS	I _a	I _{sapo}	I _{iode}	I _{OH}
fraction-éther de pétrole	1	186	187	15
fraction - benzène ...	5	200	226	130
Fraction(soluble EP méthanol(insoluble EP	8	186 210	204	180

Nous avons rechromatographié 11,05 g. d'esters de la 1ère fraction en nous bornant à l'éther de pétrole et au benzène comme éluants.

11,05 g. d'esters fixés sur 110 g. de gel

Ether de pétrole : 7,20 g. (I_{OH}=0) 65,15% (il y a eu des pertes pendant les évaporations)
Benzène : 1,67 g. 13,11%

Il nous restait alors environ 40 g. de cette 1ère fraction nous en avons encore rechromatographié 25 g. sur 250 g. de gel.

Ether de pétrole : 19,35 g. 77, 4% ($I_{OH} = 0$)

Benzène : 3,28 g. 13,1%

VII - CHROMATOGRAPHIE DES ESTERS SUR GEL DE SILICE (2ème série)

Nous avons alors disposé d'un autre gel de silice fourni par la même maison ; il est de qualité différente, et sa fabrication sera suivie.

6ème Essai : Pour cet essai nous avons mélangé les deux sortes de gels (nous n'avions pas eu connaissance, à ce moment, du changement intervenu dans la fabrication des gels) 1000 g. de gel ont été placés dans la colonne ; on y a fixé 100 g. d'esters ($I_{OH}=70$) en solution dans l'éther de pétrole.

L'élution très laborieuse nous a fait supposer que la nature des deux gels devait être différente.

Cette élution a été suivie par spectrographie en infra-rouge (pour la première fraction nous avons en plus pris le spectre ultra-violet).

TABLEAU XV

Eluants successifs	Poids élués en g.	aspect des spectres
Ether de pétrole 30-40°	0	
Mélange 50-50 des éthers de pétrole 30-40° et 40-60°	2,5	-bandes des groupes es- ters.
Ether de pétrole 40-60°	2,4	} idem. + celles de la double liaison
Hexane	3,3	
Cyclohexane	2,65	
(fraction intermédiaire mélange des solvants)	1,5	
1 % de benzène dans l'éther de pétrole 30°-40°	1,4	-idem. + celles de la triple liaison (faibles)
Benzène	33,2	-idem. mais fortes + celles du groupe viny- lique
Acétone	49,75	-idem. + celles du grou- pe hydroxyle
Méthanol	0,3	
Résidu sur colonne	0,95	
Total	97,5 g.	

La fraction éluee par le benzène présente les indices
suivants :

$$I_{\text{sapo}} = 200-203$$

$$I_{\text{OH}} = 5$$

20 g. de la fraction benzénique ont été repassés sur le gel de silice actuellement disponible (200 g.)

EP 40^e-60^e 0, 08 g.

Cyclohexane 1,01 g.

benzène 16,56 g. ($I_{\text{iode}} = 230 - 268$; $I_{\text{OH}} = 0$)

+ 0,30 g.

Acétone 0,90 g.

Total 18,85 g. soit 94,2 %

7ème essai : Nous utilisons le nouveau gel 700 g. pour 70 g. d'esters ($I_{\text{OH}} = 70$) dans une colonne de 1,20 m. de haut et 3,6 cm de diamètre ; le gel occupe une hauteur de 1 mètre. L'élution nous a fourni les poids suivants d'esters :

EP 40^e-60^e 0,22 g.

Cyclohexane 0,12 g.

Benzène 32 g.

fraction interméd. 0,60 g.

Acétone 35,96 g.

Total 68 g. soit 97 %

Cette élution a été suivie également par l'absorption en infra-rouge. 30 g. de la fraction benzénique sont repassés sur 300 g. de gel et l'élution fournit les poids suivants d'esters :

Cyclohexane	:	1,18 g.
fraction intermédiaire	:	0,34 g.
Benzène	:	24,65 g.
fraction intermédiaire	:	0,89 g.
Acétone	:	1,72 g.
Total	:	29,78 g soit 99%

cette fois le spectre d'absorption en infra-rouge de la fraction benzénique ne présente plus de bande dans la région de 2,95 microns (-OH)

ETUDE CHIMIQUE DES CONSTITUANTS

Les composés (poly)acétyléniques ne sont pas très répandus dans la nature ; leur étude progresse rapidement depuis quelques années à la suite des travaux de N.A. SOERENSEN (35) de E.R.H. JONES (36) de J.D. BU'LOCK (37) de F. BOHLMANN (38) de M. AUCHEN (39) et de W.D. CELMER (40).

On peut classer ces produits d'après leur origine, en :
produits d'origine microbiologique : Agrocycbine

Mycomycine

Némotine

produits d'origine végétale : { plantes sup. acide taririque
 { acide xyméninique
 { acide isanique
 { plantes inf. Lachnophyllum
 { Matricaria

Les spectres d'absorption, en ultra-violet et en infra-rouge de ces composés présentent de nombreuses bandes car il existe dans leur molécule des groupements non saturés conjugués : Poly - Ynes, Ene - Ynes, ...

Il est remarquable que beaucoup d'études de structure effectuées dans cette série sont basées sur l'interprétation

de ces spectres d'absorption et sur l'étude des produits obtenus par hydrogénation.

F. BOHLMANN (38) semble s'être attaché en outre, à une étude plus complète des composés acétyléniques : hydratation, époxydation, ozonation... sont effectuées.

La présence du groupement diacétylénique conjugué dans la molécule des acides isanique et isanolique permet d'envisager la possibilité de nombreuses réactions à partir de l'huile d'ongokéa : nous avons étudié l'hydrogénation et l'oxydation par l'acide nitrique ; nous avons abordé l'hydratation et l'ozonolyse.

Hydratation des esters méthyliques -

La triple liaison s'hydrate facilement en cétone



C'est ainsi que G. DUPONT (42) V. GRIGNARD et PERRICHON (43) M.S. NEWMANN (44) M. KOULKES (45) obtiennent une cétone par l'action soit de SO_4H_2 concentré, soit de sels mercuriques en solution acide.

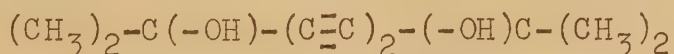
On peut encore se référer aux travaux de CH. MOUREU et DALANGE (46) M.L. SCHERILL et J.C. SMITH (47) J.C. SMITH et E.L.R. MOWATT (48) M.H. FRASER et R.A. RAPHAEL (49) C.L. BICKEL (50) et à la série des travaux de I.N. NAZAROV (51)

Dans le cas de poly-ines cette réaction est plus difficile : LESPIEAU (52) G. DUPONT (53) V. GRIGNARD et TCHEOUFAKI (54) ont pu hydrater des carbures diacétyléniques conjugués.

gués en dicétones 1-3, soit en opérant en tube scellé à 100° pendant 4 jours soit en catalysant la réaction par des sels de mercure.

F. BOHLMANN (26) déclare qu'à partir de trois triple liaisons conjuguées la réaction est pratiquement impossible, pour quatre elle l'est totalement, pour deux triple-liaisons la réaction est difficile : il a réussi à hydrater soit le diméthyl, soit le dibutyl-diacétylène par traitement à l'autoclave, à 100° pendant 15 heures, avec une solution méthanolique étendue de SO_4H_2 en présence de sel de mercure.

D'autre part, récemment, G. DUPONT et L. AUDIER (55) ont obtenu une dicétone 1-2 en hydratant un glycol diacétylénique de structure particulière il est vrai :



Mais M. FAUVE (17) et Ed. de VRIES (2) ont abordé le problème : le premier par action de l'acide sulfurique concentré ou dilué sur l'huile d'Ongokéa, le second par action d'une solution méthanolique d'acétate mercurique sur l'acide isanique : tous les deux ont constaté l'échec de leurs tentatives.

Essais personnels - Nous avons essayé toutes les méthodes précitées, en opérant à la pression atmosphérique en suivant l'absorption en infra-rouge et en ultra-violet des produits de la réaction : seule l'action de $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ concentrés a modifié l'aspect des spectres en faisant disparaître les

bandes dûes au groupement vinylique.

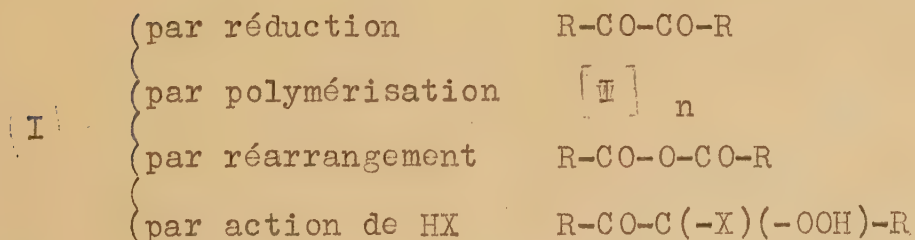
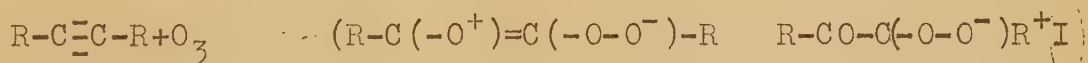
Mais nous avons fait un dernier essai suivant la méthode de F. BOHLMANN (26) : hydratation en autoclave à 100°. L'aspect du spectre en ultra violet (voir figure) nous permet de supposer l'existence d'une transformation de la molécule initiale.

Nous n'avons pu poursuivre cet essai faute de temps.

Ozonolyse : Les résultats sont contradictoires :

MOLINARI (56) F. BOHLMANN (38a) I.N. NAZAROV (57) ne coupent pas des liaisons acétyléniques par action de l'ozone. Cependant certains auteurs réussissent cette coupure, avec quelque difficulté (58 - 59) et enfin d'autres ne mentionnent pas avoir rencontré ces difficultés (60-61).

Mais les travaux les plus intéressants semblent être ceux de R. CRIEGEE et A. LEDERER (62) qui établissent un mécanisme de réaction :



Quand il s'agit de l'attaque par l'ozone de triple-liaisons conjuguées, les travaux sont moins nombreux : d'après

F. BOHLMANN (38 b) la réaction serait excessivement difficile à mener à son terme.

R. ALLEN (63) obtient la coupure de $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-(\text{C}\equiv\text{C})_2(\text{CH}_2)_8-\text{CO}_2 \text{CH}_3$ avec de bons rendements en acides sébacique et caproïque (seuls acides obtenus).

Mais sur l'huile d'Ongokéa nous possédons des résultats fragmentaires ou imprécis : HK. BLACK et B.C.L. WEEDON (21) ont seulement caractérisé le formol dans l'ozonolyse de l'acide isanique.

A. STEEGER et J. VAN LOON (13) indiquent qu'ils ont obtenu un peu d'acide azélaïque, beaucoup d'acide adipique et d'acide pélargonique. Seul A. SEHER précise sa méthode et ses rendements (22) : par ozonisation de l'acide isanique pur il obtient l'acide oxalique (83%), l'acide formique (84%) l'acide azélaïque (87%) et l'acide aldéhyde adipique (56% de la théorie). Le rapport entre la quantité d'ozone et d'acide isanique utilisés est de 35/1.

En résumé des travaux antérieurs nous pouvons dire que l'ozonisation des composés contenant des liaisons acétyléniques n'est possible que si ces liaisons sont en nombre inférieur à trois, pour deux elle semble très difficile, pour une liaison elle est aisée.

Essais personnels -

Nous avons opéré sur l'ensemble des acides gras préparés à partir de l'huile d'Onglokéa. 30 g. d'acides, en solu-

tion acétique, ont été soumis à un courant d'oxygène ozoné et, finalement, nous avons obtenu :

un produit huileux brun : 5,3 g.
des diacides qui cristallisent : 17,2 g.
des monoacides : 0,8 g.

Résultats - Nous avons donné dans cette partie les résultats d'un seul essai ; en réalité nous en avons fait d'autres, moins nets encore ; la proportion de l'huile résiduelle y était plus importante.

Nous avons donc simplement abordé ce problème très complexe qui nécessiterait une étude ultérieure.

Hydrogénation catalytique

a) Réduction totale : En utilisant le nickel de Raney ou le platine nous obtenons, par hydrogénation des esters méthyliques totaux de l'huile d'Ongokéa, un mélange d'esters saturés. Nous pouvons de la sorte confirmer les résultats des chromatographies.

Ces dernières nous ont amené à donner la composition suivante des esters méthyliques :

saturés 2,5% ; éthyléniques 8,5% ; acétyléniques-vinyl-iques 89%, ce qui correspondrait à la fixation de 4,5 mol.g. d'hydrogène par mol.g. moyenne d'esters pour la saturation.

Or l'hydrogénation totale nous a permis de fixer 4,6

mol. g. d'hydrogène.

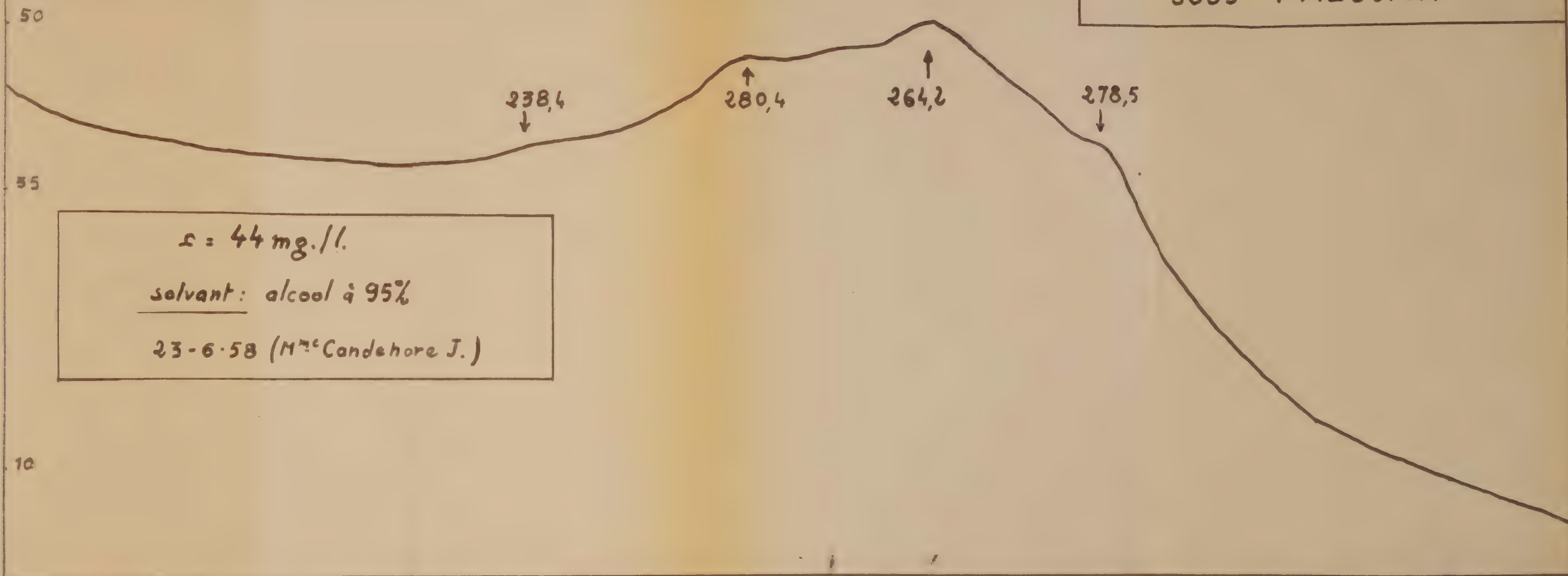
b) Réduction partielle. Nous avons choisi le catalyseur de H. LINDLAR (64) ; Palladium sur CO_3Ca , empoisonné par de l'acétate de plomb.

50 g. de CO_3Ca pur, précipité, sont agités avec 400 cc. d'eau distillée ; ajouter 50 cc. d'une solution de chlorure de Palladium à 5% de Pd ; agiter 5 minutes à température ordinaire, 10 minutes à 80°. La suspension bouillante est placée dans un ballon à hydrogène et agitée avec de l'hydrogène jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de fixation de ce gaz. Filtrer et laver à fond avec de l'eau distillée. Le "gâteau" ainsi obtenu est agité avec 500 cc. d'eau : on obtient une suspension à laquelle on ajoute 5 g. d'acétate de plomb dissous dans 100 cc. d'eau ; on agite 10 minutes à 20° puis on laisse 40 minutes au bain-marie. Filtrer. Laver à fond avec de l'eau distillée sécher sous vide (trompe à eau) à 40°-45°.

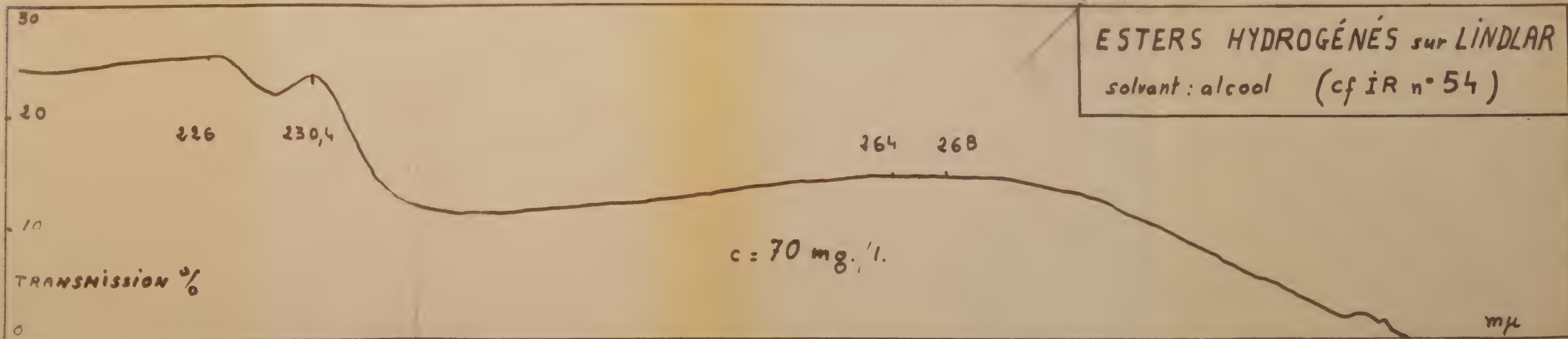
Un premier essai, avec l'alcool à 95% comme solvant, nous a conduit à la fixation d'une quantité d'hydrogène supérieure à la quantité calculée pour la seule réduction du diyne conjugué ; le spectre en infra-rouge du produit d'hydrogénation ne présente plus les deux bandes d'absorption caractéristiques du groupement vinylique (910 et 990 cm^{-1})

Un deuxième essai, effectué avec l'éther de pétrole comme solvant, nous a permis de fixer la quantité calculée d'

ESSAI D'HYDRATATION
SOUS PRESSION



ESTERS HYDROGÉNÉS sur LINDLAR
solvant: alcool (cf IR n° 54)



ACIDES (A.G.T.) HYDROGÉNÉS sur LINDLAR

solvant : Ether de pétrole (Eb. 60-70°)

1 : c = 144 mg./l.

2 : c = 38,5 mg./l.

70

TRANSMISSION%

232,7

267,1

282,5

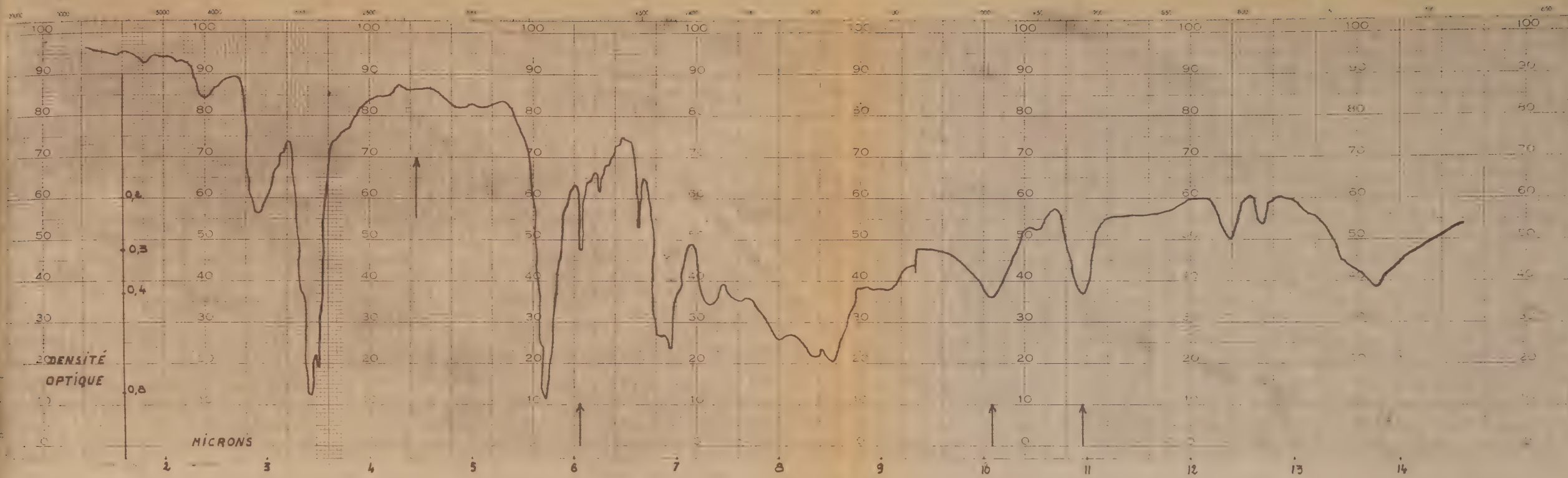
1

2

mμ.

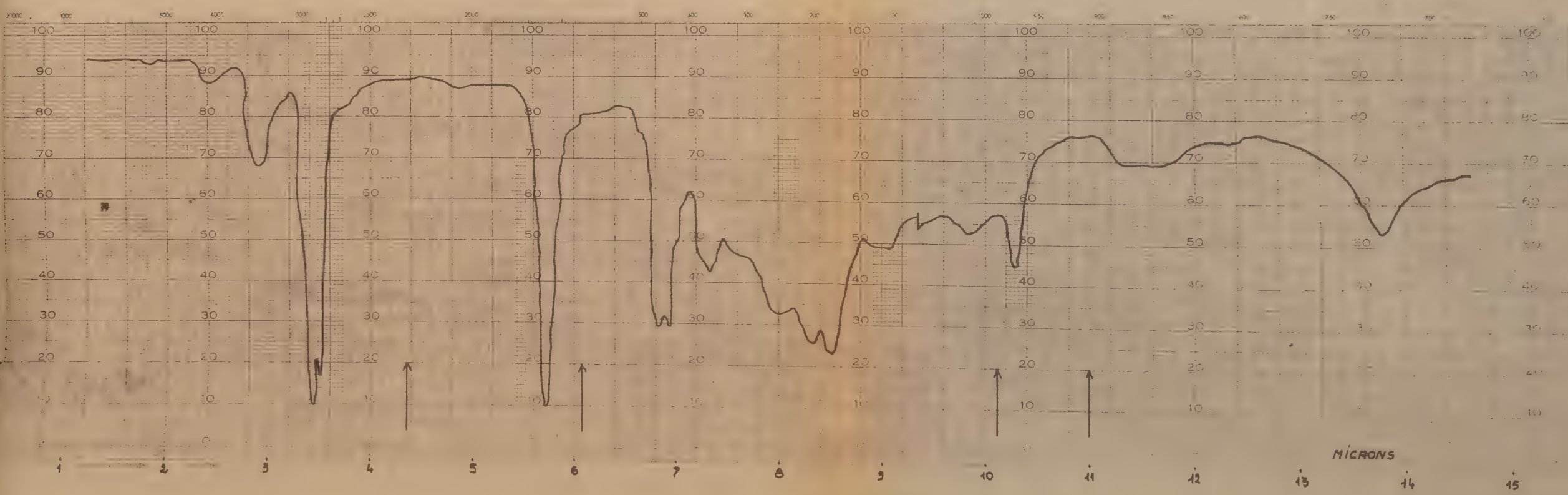
40

30



SPECTRE N° **501**
ESTERS
MÉTHYLIQUES (totaux)
 HYDROGÉNÉS
 solvant: éther de pétrole
 préparateur: Lindlar
 PHASE
 ÉPAISSEUR sans cale
 3
 DATE **29-1-58**
 OPÉRATEUR **D. RAHÉ**
 REMARQUES

PRISME **NaCl**
 RÉSOLUTION
 ÉCHÉLON
 VÉRIFICATION
 VÉRIFICATION



SPECTRE N° **54**
ESTERS
MÉTHYLIQUES (totaux)
 HYDROGÉNÉS
 solvant: alcool à 95%
 préparateur: LINDLAR
 PHASE
 ÉPAISSEUR 2/100 mm.
 DATE **18-10-57**
 OPÉRATEUR **D. RAHÉ**
 REMARQUES

PRISME **NaCl**
 RÉSOLUTION
 ÉCHÉLON
 VÉRIFICATION
 VÉRIFICATION

hydrogène pour la réduction d'un diyne en diène (2 mol. g. d'Hydrogène par mol. g. de composé diynique).

Nous avons vérifié l'action du solvant sur la sélectivité de la réduction d'un groupe vinylique, en utilisant l'undécylénate de méthyle : $\text{CH}_2 = \text{CH} - (\text{CH}_2)_8 - \text{CO}_2\text{CH}_3$ comme composé de référence. L'essai a été concluant puisque suivant le solvant utilisé, l'hydrogénation est quantitative ou nulle.

Nous avons alors repris l'étude des esters méthyliques d'Ongokéa en utilisant l'alcool à 95% comme solvant ; nous avons hydrogéné une quantité d'esters plus grande, la courbe d'hydrogénation étant alors plus précise ; elle présente une cassure nette pour un volume égal aux $2/3$ du volume total fixé. Le spectre d'absorption en infra-rouge du produit hydrogéné (la réaction est poursuivie jusqu'à cessation de la fixation d'hydrogène) ne présente plus les bandes d'absorption dues au groupement vinylique.

Nos résultats sont en accord avec ceux de H. LINDLAR (64) qui utilise l'éther de pétrole (Eb. 80°-100°) comme solvant et réduit le groupement acétylénique vrai en groupement vinylique, sans poursuivre la fixation au-delà de ce stade.

L. CROMBIE (65 a) d'autre part obtient un mélange, d'acides éthyléniques et saturés par hydrogénation de l'acide céto-12 octadécyn-9 α ïque dans le méthanol $(\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{C} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CO}_2\text{H})$.

Cet auteur a d'ailleurs étudié systématiquement le catalyseur de LINDLAR, l'acide undécynoïque-10 ($\text{HC}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}_2\text{H}$), hydrogéné dans l'acétate d'éthyle, ou même l'éther de pétrole, donne une certaine quantité d'acide saturé (3 à 10%) (65 b). L. CROMBIE note d'ailleurs qu'il vaut mieux utiliser la chromatographie pour étudier les produits de la réaction plutôt que de suivre l'absorption par volumétrie ou par l'absorption en Infra rouge.

En 1956 d'ailleurs (65c) confirmant ainsi ses suggestions, il réduit le groupe vinylacétylénique de l'octène-7 yne-5 one-2, dans l'acétate d'éthyle. Il obtient l'octène-5 one-2:



Nous terminerons l'exposé de ces quelques travaux antérieurs, portant sur le catalyseur de LINDLAR par la conclusion de F.D. GUNSTONE et W.C. RUSSEL (66) : l'acide santalbi- que : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\underset{(t)}{\text{CH}}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{CO}_2\text{H}$, ne semble pas s'hydrogéner dans l'éther de pétrole 40°-60° alors qu'il est réduit, dans l'alcool éthylique, en octadéca cis-9, trans-11 diénoïque.

Conclusion - l'hydrogénation partielle de la triple liaison en présence du catalyseur de LINDLAR est influencée par la nature du solvant. Nous avons pu ainsi préparer les esters éthyléniques ayant les structures suivantes, à partir des esters méthyl-

liques de l'huile d'ongokéa, en utilisant soit l'alcool à 95%, soit l'éther de pétrole :

$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}_2\text{CH}_3$ (solvant éther de pétrole)

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}_2\text{CH}_3$ (solvant : alcool)

D'autre part l'hydrogénation totale nous a fourni la stéarate et l'hydroxy-stéarate de méthyle ; nous avons ainsi vérifié les résultats des séparations chromatographiques.

Il nous semble que par hydrogénation en présence du catalyseur de H. LINDLAR on puisse faire le dosage de l'acide bolécique présent dans l'acide isanique

dans l'alcool $\left\{ \begin{array}{l} \text{l'acide isanique fixe } 3 \text{ H}_2 \text{ par mol. g.} \\ \text{l'acide bolécique fixe } 2 \text{ H}_2 \quad \quad \quad " \end{array} \right.$

dans l'éther de pétrole $\left\{ \begin{array}{l} \text{l'acide isanique fixe } 2 \text{ H}_2 \text{ par mol.g.} \\ \text{l'acide bolécique fixe } 2 \text{ H}_2 \quad \quad \quad " \end{array} \right.$

Il faudrait apporter, pour rendre le raisonnement plus rigoureux, la preuve chimique de l'action sélective des solvants dans l'hydrogénation.

Oxydation des acides gras totaux par l'acide nitrique

Après deux essais préliminaires par fusion potassique puis par action du mélange sulfo-chromique, nous nous sommes arrêté à l'action de l'acide nitrique, réactif oxydant peu coûteux et dont on peut récupérer une fraction à partir des

vapeurs nitriques qui prennent naissance dans la réaction.

Il n'y a pas d'exemple d'utilisation de l'huile d'On-gokéa comme source de produits chimiques obtenus par coupure des molécules complexes de cette huile.

Les travaux classiques d'oxydation nitrique du cyclo-héxanol et ses dérivés (fabrication de l'acide adipique), ou encore de l'acide ricinoléique (fabrication des acides subérique et azélaïque) (67 à 73 inclus) ont guidé nos premiers travaux; nous avons opéré d'abord en présence de solvant, puis sans solvant mais avec divers catalyseurs d'oxydation (vanadate d'ammonium seul puis en mélange avec du nitrate de cuivre) et diverses concentrations en acide nitrique.

Nos rendements les meilleurs en diacides n'ont pas dépassé 30% du poids des acides gras traités.

Il n'est donc pas avantageux d'utiliser un solvant ou un catalyseur dans ce cas ; nous en avons trouvé la confirmation récemment (74) dans un travail qui portait sur les polyéthylène-glycols et leurs esters.

En adaptant à nos produits une méthode utilisée pour des acides éthyléniques (75) nous avons porté nos rendements à 68% ; de plus nous avons obtenu ainsi les diacides cristallisés et blancs, ce qui est d'ailleurs conforme aux résultats consignés dans certains brevets qui décrivent des recristallisations de diacides dans des solutions nitriques (76).

Méthode : la méthode finalement mise au point (cf. partie expérimentale essais n° 7 et n° 8) consiste à introduire les acides gras, à température ordinaire ; dans un acide de titre déterminé et à ajouter pendant la durée de cette opération, de petites quantités d'acide nitrique fumant.

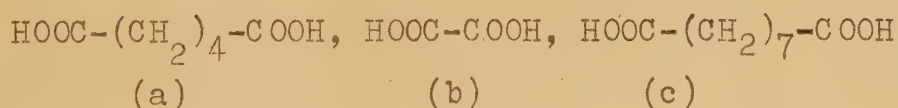
La réaction étant fortement exothermique, il est nécessaire, pour avoir de bons rendements, de maintenir la température voisine de 20° durant la réaction.

La séparation ultérieure des produits de la réaction peut comprendre un entraînement à la vapeur d'eau ou, plus simplement, une distillation.

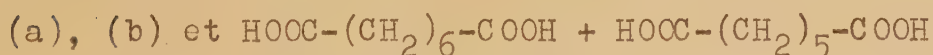
N.B.- C'est à ce stade, en particulier, que pourrait se placer la récupération des vapeurs nitriques.

Nous sommes en présence d'une masse réactionnelle qui contient peu d'acides entraînaables (les monoacides) car les acides isanique et isanolique se coupent, par oxydation, suivant le schéma :

L'acide isanique donne :

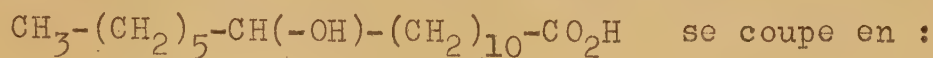


L'acidoisanolique donne :



Le cas de l'acide isanolique est plus compliqué à cause du groupement hydroxyle qui amène une scission de part et

d'autrê de l'atome de carbone qui le porte. C'est du moins ce qui se produit dans le cas de l'acide hydroxy-12 stéarique, qui, par oxydation nitrique, fournit en quantités équivalentes les diacides undécane et dodécane dioliques (77) :



Dans les deux premiers essais nous avons pu obtenir un mélange de diacides correspondant à 114% et à 68% du poids des acides gras acétyléniques traités ; rappelons que l'acide isanique (M. Mol.=274) fournit des diacides tels que l'augmentation de poids est de 160 g. par mol. g.

Résultats :

Nous pouvons dire que nous avons abordé l'ozonolyse avec des acides gras totaux et obtenu, dans ce premier stade de recherches, un rendement de 72% de diacides par rapport aux acides traités.

Par contre l'oxydation nitrique a fourni de bien meilleurs rendements en diacides parmi lesquels nous avons pu isoler l'acide adipique et l'acide subérique.

PARTIE EXPERIMENTALE

(étude chimique)

Hydratation -

Essai n° 1 : (méthode de S. SIGGIA (78)).

30 g. d'esters méthyliques sont dissous dans 100 cc. de méthanol et traités à ébullition pendant 1 heure en présence de 200 cc. de la solution catalyseur (0,5 g. SO_4Hg ; 2 cc. SO_4H_2 ; 64 cc. H_2O). On extrait à l'éther de pétrole et recueille 27,85 g. (92%) de produit présentant un spectre en ultra-violet identique à celui des esters de départ.

Essai n° 2 : 2 g. d'esters sont traités par 30 g. de SO_4H_2 concentré ordinaire, à la température ordinaire, i.e. sans refroidissement ; on verse sur de la glace pilée : le produit est noir résinifié.

Essai n° 3 : On répète le même essai, dans les mêmes conditions mais en refroidissant énergiquement pendant l'addition. Le résultat est identique.

Essai n° 4 : On ajoute, goutte à goutte, 30 g. d'esters à une solution ainsi préparée : 6 g. de SO_4Hg + 3 cc. de SO_4H_2 concentré et amener à 100 cc par addition d'eau. On agite le mélange des esters avec cette solution 2 heures à 80° ;

on ajoute alors 100 cc. d'eau et neutralise par CO_3HNa ; on extrait à l'éther : les 26 g. d'esters ainsi obtenus présentent un spectre d'absorption en ultra-violet identique à celui des esters de départ.

Essai n° 5 : (méthode de R.J. THOMAS (79))

15 g. d'esters sont ajoutés au mélange suivant :

$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ à 65% (en poids) : 10 g. ; SO_4H_2 : 0,2g. ; SO_4Hg : 0,2 g. On agite 2 heures 30 sous reflux, laisse refroidire, dilue et extrait à l'éther et récupère 12 g. de produit non transformé.

Essai n° 6 : 15 g. d'esters en solution dans 50 cc. d'acétone aqueuse à 85% (Acétone 85% eau 15%) sont traités par 0,2 g. de SO_4Hg et 0,2 g. de SO_4H_2 - Après une ébullition de 8 heures on récupère 12 g. d'esters non transformés.

Essai n° 7 : 15 g. d'esters traités selon G. VAVON... (80) donnent 12,5 g. d'esters non transformés.

Essai n° 8 : 15 g. d'esters sont traités par 50 cc. de la solution suivante :

1 cc. SO_4H_2 concentré + 5g. SO_4Hg
amenés à 50 cc. par addition de méthanol aqueux à 80%. On agite violemment sous reflux pendant 16 heures et, bien que du mercure se dépose au fond du ballon, les esters récupérés (14,5 g.) présentent encore un spectre inchangé.

Essai n° 9 : 15 g. d'esters sont traités pendant 16 heures à la température ordinaire par un mélange de 80 g. de

SO_4H_2 et 120 g. de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ glacial ; on verse sur de la glace et extrait à l'éther. Le produit obtenu présente cette fois un spectre différent : mais les bandes des groupes acétyléniques, sont encore présentes, seules les bandes dûes au groupe vinylique ont disparu.

Essai n° 10 : (méthode de BOHLMANN sous pression (26))

Nous avons traité 5 g. d'esters exactement dans les conditions indiquées par l'auteur, 5 g. d'esters + 50 cc. de méthanol + 25 cc. SO_4H_2 à 10 % 2,5 g. SO_4Hg . ; 15 heures dans un autoclave baignant dans l'eau bouillante. Les esters obtenus présentent un spectre en ultra-violet différent mais un essai d'obtention de la 2-4 dinitro-phénylhydrozone a été sans résultat ; l'action de l'acétate de cuivre a également échoué.

Action de l'ozone -

L'appareil producteur d'ozone est l'appareil de TRAILLIGAZ (WELSBACH) qui fournit un courant d'air ozoné ou un courant d'oxygène ozoné.

Nous avons opéré dans les conditions suivantes :

débit de gaz à l'entrée : 1 hl./h.

pression du gaz à ozoner : 0,2 kg/cm²

puissance : 40 watts

dans ces conditions, en 1 heure, nous produisons 1,5 g. d'ozone (dosage effectué par iodométrie).

Essai n° 1 : 10 g. d'acides gras totaux, dissous dans 20 cc. d'acide acétique glacial, sont traités pendant 12 heures

par un courant d'air ozoné. La solution des ozonides, limpide est soumise à un entraînement à la vapeur d'eau ; il reste un résidu huileux brun qui pèse 9,35 g. après extraction à l'éther et séchage sur SO_4Na_2 . Nous ne l'avons pas identifié.

Essai N° 2 : Nous avons repris l'acide acétique comme solvant, et nous avons traité 30 g. d'acides gras. L'hydrolyse des ozonides par l'eau bouillante ($+\text{H}_2\text{O}_2$ à 110 volumes) est suivie d'un entraînement à la vapeur ; il reste un résidu huileux brun : 5,3 g. La solution des diacides a laissé cristallisé 7 g. d'acides, puis amenée à sec, elle a fourni 10,2 g. d'acides mous, brun clair. Les 7 g. d'acides ont un point de fusion de 78° .

Cet essai, meilleur que les autres, n'est pas encore probant.

Hydrogénation catalytique -

Sur platine. Toutes nos hydrogénations ont été effectuées à la température du laboratoire et à la pression ordinaire, dans un appareil permettant une bonne agitation et une lecture directe du volume d'hydrogène absorbé.

- 6 g. d'esters dissous dans 25 cc. d'acide acétique glacial sont traités (température = 17° ; pression = 761 mm Hg) par 1,4 g. de Pt O_2 réduit (en solution dans 25 cc. d'acide acétique) : Hydrogène absorbé : 1800 cc. en 15 minutes soit 1690 cc. sous température et pression normales (0,075 mol. g. H_2).

- 10 g. d'esters en solution acétique traités par H_2 en présence de Platine réduit ($t = 17^{\circ},5$; $p = 749$ m) absorbent 2625 cc. puis 300 cc. ($t = 18^{\circ}$; $p = 749$ m) soit 2689 cc sous les conditions normales (0,12 mol.g. H_2).

- 2,015 g. d'esters en solution dans l'alcool à 95% absorbent 600 cc. ($t = 14^{\circ}$; $p = 764$ mm) d'hydrogène soit 573,6 cc. (t. p. normales). ou 0,025 mol. g. d' H_2 .

Sur Nickel de RANEY

Nous utilisons le nickel W_5 ; l'alcool à 95% est utilisé comme solvant.

- 2,008 g. d'esters totaux d'Ongokéa ont absorbé 570 cc d'hydrogène ($t=15^{\circ}$; $p=760$ mm) soit sous t. et p. normales 540 cc. ou 0,024 mol. g. d' H_2 .

- Hydrogénation des esters de la fraction n°1 de la chromatographie n° 4 (F_{EP} repassée sur gel $I_{OH} = 0$)

2 g. d'esters en solution dans l'alcool à 95%

0,2 g. de nickel de Raney W_5

$t = 18^{\circ}$ et $p = 746$ mm. de Hg volume absorbé : 610 cc. soit 560 cc. (t. et p. normales) ou 0,025 mol. g. d' H_2 .

Sur catalyseur de Lindlar. Il a été préparé suivant les indications de H. LINDLAR (64) nous utilisons toujours 10% du poids des esters en catalyseur et ajoutons la quinoléine exactement comme il est indiqué :

- 2 g. d'esters totaux dans l'alcool à 95 %

t. 18° ; p. 759 mm. volume absorbé : 390 cc., soit
t. et p. normales 366 cc. d'H₂ (0,0163 mol. g.)

2 g. d'esters : 0,0066 mol. g.

+ 20 g. d'esters totaux ; 2 g. de catalyseur - 0,2 g.
de quinoléine - solvant alcool à 95% t = 20° ; p = 754 mm Hg)
volume absorbé : 1960 cc. soit 1810cc. dans les conditions
normales.

+ 12 g. d'esters hydrogénés dans l'alcool à 95% ont
absorbé 2870 cc. d'H₂ à t = 17° et p = 764 mm Hg. ; mais ici
la cassure est très nette pour 1900 cc. soit les 2/3 du to-
tal absorbé.

L'absorption totale correspond à 0,12 mol. g. H₂
(t = 17° ; p = 764 mm Hg)

Hydrogénation des esters dans l'E.P. (40°-60°)

6 g. d'esters, catalyseur 0,6 g. ; quinoléine 0,3cc.
t = 23° ; p = 762 mm Hg. ; volume absorbé ramené à 0° et
760 mm d'Hg : 728 cc. (0,0325 mol. g.)

Hydrogénation des esters dans l'alcool

5 g. d'esters ; 0,5 g. de catalyseur ; 0,25 cc. de
quinoléine ; t = 23° ; p = 767 mm. Hg.

volume absorbé 1060 cc soit à t. et p. normales 1021cc.
ou 0,045 mol. g. d'H₂

Résultats -

1) Hydrogénation dans EP (6 g) : 0,0325 mol.g. d'H₂

absorbée ; quantité théorique :

$$\frac{6}{300} \times 0,90 \times 2 = 0,036 \text{ mol. g.}$$

2) Hydrogénation dans alcool (5 g.) : 0,045 mol. g. H₂
absorbée ; quantité théorique :

$$\frac{5}{300} \times 0,90 \times 3 = 0,045 \text{ mol. g.}$$

Hydrogénation témoin de l'undécylénate

a) undécylénate : 2 g. dans 10 cc. d'alcool à 95% ;
Pt réduit : 0,2 g. ; (t = 23° ; p = 760 mm)

volume absorbé : 220 cc. soit 203 cc. à t et p normales

2 g. $\frac{1}{100}$ mol. g.

203 cc. H₂ $\frac{1}{100}$ 0,009 mol. g.

b) la même opération, avec l'EP comme solvant, donne
une absorption nulle.

2 g. d'ester + 0,2 g. de catalyseur + 0,06 g. quino-
léine

EP 60°-70° : 15 cc. (t = 22° ; p = 757 mm)

volume absorbé : 0 cc.

Oxydations par voie chimique

1° - Oxydation chromique

20 g. d'acides gras totaux sont ajoutés à 200cc. d'une
solution aqueuse de 80 g. de bichromate de potassium ; on
ajoute, goutte à goutte, de l'acide sulfurique dilué (acide
120 cc. eau 120 cc).

On agite violemment pendant 2 heures tout en maintenant la température vers 60°.

On décante ensuite les deux couches :

- la couche organique, verte, est traitée à la soude (elle devient brune) puis par SO_4H_2 et un extrait à l'éther; il en résulte 11,5 g. d'une huile brune.

- la couche aqueuse, concentrée, donne 1 g. de cristaux organiques blancs.

L'huile brune présente les indices suivants :

$$I_a = 267 (\pm 7) \quad I_{\text{iode}} = 160 \quad I_{\text{OH}} = 0$$

2° - Fusion potassique

100 g. de potasse sont fondus et on leur ajoute 10 g. d'huile ($t = 280^\circ$) ; on laisse 1/2 heure puis on refroidit et verse dans de l'eau chlorhydrique ; on laisse à la glacière (-15°) il y a formation d'une pellicule noire qui surnage (8 g.) ses principaux indices sont :

$$I_a = 204 \quad ; \quad I_{\text{iode}} = 107$$

3° - Oxydation nitrique

Essai n° 1 - On ajoute 100 g. d'acide nitrique à 31% dans une solution d'acides gras totaux (19 g.) dans le cyclohexane ; on ajoute du vanadate d'ammonium : 0,2% du poids des acides gras.

L'addition se fait en 1 heure ; on agite ensuite 1 heure encore.

Pendant toute la durée de la réaction la température est maintenue à 80°. On laisse une nuit à température ordinaire.

Par décantation on sépare la phase organique (avec le résidu brun qui surnage) de la phase aqueuse acide.

Nous avons obtenu à partir de cet essai 7,5 g. de résidu huileux et 1 g. de cristaux (F = 96°-104°)

Essai n° 2 : On additionne 150 g. d'acide nitrique à 52% à 48 g. d'acides gras, lentement (2 heures), en maintenant la température entre 70° et 100° ; on chauffe pendant 3 heures ensuite.

Le poids de catalyseur (vanadate) représente 1% du poids des acides. On laisse en contact pendant une nuit ; on décante ensuite les cristaux qui ont précipité :

3 g. (F = 104°-105°)

0,3g. (F = 116°)

La solution aqueuse acide est accompagnée d'une huile brune ; on les soumet à un entraînement à la vapeur qui donne :

- la partie volatile ; on en extrait, par l'éther, une huile jaune qui ne cristallise pas à la glacière (-15°) : 4 g.

- la phase aqueuse acide, accompagnée de l'huile brune

huile : 12 g.

cristaux obtenus à partir de la phase aqueuse : 0,2 g.

Le bilan de cet essai, s'établit ainsi :

48 g. acides gras oxydés : { Cristaux : 3g.+0,3g.+0,2g.=3,5g.
 { liquide "volatil" : 4 g.
 { huile : 12 g.

Cet essai encore était mauvais : pertes abondantes, fractions trop nombreuses.

Essai n° 3 : On ajoute, en 8 heures, 246 g. d'acide nitrique à 52% ($d = 1,3$) à 82 g. d'acides gras ($I_a=188$), en présence de vanadate d'ammonium (1%) - On maintient la température vers 55-75°. On laisse en contact 16 heures (une nuit) à température ordinaire.

Ensuite on dilue le mélange réactionnel par 300 cc. d'eau et on distille à pression atmosphérique.

Distillat { insoluble dans l'eau 3,5 g.
 { soluble dans l'eau 1,75 g.

résidu huileux, épuisé à l'eau bouillante : 30 g.
 solution acide.

La solution acide par concentration donne :

1° - 14,5 g. de cristaux ($F\ 95^\circ - I_a=618$)
 puis 4,25 g. de cristaux, dans une deuxième précipitation.

2° - 18,5 g. d'un résidu huileux d'où l'on sépare 7g. de cristaux ; il reste 11,5 g. d'une huile brune.

Le bilan de cet essai s'établit à :

82 g. d'acides gras oxydés { partie volatile : 5,25 g.
 { résidu huileux : 41,5 g.
 { cristaux : 26 g.
 total : 72,75g. soit 90%

du poids des acides gras traités.

Essai n° 4 :

On ajoute en 3 heures, 150 g. d'acide nitrique à 52% à 50 g. d'acides gras, et on chauffe encore pendant 4 h. 30 à la même température (60°) ; le catalyseur, dans cet essai est un mélange :

0,2 g. de vanadate d'ammonium + 0,5 g. de nitrate de cuivre $(\text{NO}_3)_2 \text{Cu}$, 6 $\text{H}_2 \text{O}$).

On laisse une nuit à température ordinaire.

On distille le mélange réactionnel, sous 13 mm. ; vers 60°.

a) le distillat ne contient pas de produits organiques

b) le résidu huileux, épuisé à l'eau bouillante, pèse 27 g. ($I_a = 380$, $I_{\text{iode}} = 0$, $I_{\text{OH}} = 190$)

On en a retiré par épuisement à l'eau bouillante, 1,5g de cristaux.

($I_a = 600$ - $F = 101^{\circ} - 102^{\circ}$)

c) la solution des acides est concentrée et l'on obtient :

8 g.5 de cristaux $I_a = 600$ $F = 101^{\circ} - 102^{\circ}$

et 1 g. de cristaux $I_a = 740$ $F = 125^{\circ}$

Le bilan de l'essai n° 4 s'établit à :

50 g. d'acides gras oxydés	{	résidu huileux	27 g.
d'indices : $I_a = 188 - I_{\text{OH}} = 80$		cristaux	11 g.
$I_{\text{iode}} = 230$		total	38 g. soit 76%

du poids des acides traités.

Essai n° 5 :

Nous avons voulu oxyder 15 g. d'esters méthyliques par 75 g. d'acide nitrique à 40% en présence du catalyseur mixte ; la température est maintenue vers 50° pendant la réaction. Cet essai nous a laissé 10 g. de résidu huileux, et, pratiquement pas de cristaux.

Essai n° 6 :

Nous avons ajouté 100 g. d'acide nitrique fumant à 25 g. d'acides gras, à 30° ; ce catalyseur est à base de vanadate et de nitrate de cuivre (cf. essai n° 4). La masse réactionnelle est diluée par 500 cc. d'eau, avant d'être soumise à un entraînement à la vapeur.

- le distillat contient 3,5 g. de produits organiques solubles dans l'eau.

- le mélange restant se sépare en solution acide et huile brune :

l'huile brune pèse 1,5 g.

la solution donne 11,5 g. de cristaux (10 g.
1,5 g. $I_a = 700$
F = 117°

Le bilan de l'essai n° 6 s'établit à :

25 g. d'acides gras oxydés	{	rédidu huileux :	1,5 g.
		cristaux	11,5 g.
		(partie volatile	3,5 g.
		total	16,5 g. soit 66%

du poids des acides traités.

Essai n° 7 :

On oxyde 45 g. d'acides gras par un acide nitrique concentré (50 g. de NO_3H fumant + 56 g. de NO_3H ordinaire) ; au cours de l'addition des acides gras à l'acide nitrique, on rajoute 14 g. d'acide fumant, puis 11 g. à la fin de la réaction.

On maintient la température vers 30° et on opère en présence d'un catalyseur mixte.

On dilue ensuite le mélange avant de lui faire subir un entraînement à la vapeur.

- le distillat comprend : $\left\{ \begin{array}{l} \text{une partie soluble dans l'eau } 2,5 \text{ g.} \\ \text{une partie insoluble } 1,5 \text{ g.} \end{array} \right.$
- le reste comprend : $\left\{ \begin{array}{l} \text{une huile : } 9 \text{ g.} \\ \text{des cristaux obtenus : } 16+10+2+0,5= \\ \text{par concentrations } 28,5 \text{ g.} \\ \text{successives} \end{array} \right.$

Bilan de cet essai :

45 g. d'acides gras oxydés	$\left\{ \begin{array}{l} \text{partie volatile} \\ \text{cristaux} \\ \text{résidu} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ g.} \\ 28,5 \text{ g.} \\ 9 \text{ g.} \end{array} \right.$	
	Total	41,5 g.	ou 92%

du poids des acides traités.

Essai n° 8 :

On ajoute 50 g. d'acides gras au mélange nitrique à 80% (150 g. d'acide fumant + 100 g. d'acide concentré ordinaire) on opère sans catalyseur en maintenant la température vers 20°

Au cours de l'addition des acides gras, on rajoute de l'acide nitrique fumant : 3 fois 15 g. de 1/2 heure en 1/2 heure, puis 5 g. à la fin de l'opération.

On soumet l'ensemble à un entraînement à la vapeur, sans dilution préalable :

- partie volatile { soluble dans l'eau 3g.
 { insoluble dans l'eau 1,5 g.

- résidu huileux 1,5 g.

- solution des diacides ; elle donne par concentrations successives des cristaux. Nous donnons ci-dessous les renseignements concernant les cristaux bruts, non recristallisés.

cristaux (poids)	I _a	Pt	Fusion
C ₁ 12,5 g.	610		95°
C ₂ 3,5 g.	750-780		118°
C ₃ 2,5 g.	700-770		96°
C ₄ 3,5 g.	800-805		105-110°
C ₅ 12 g.	cristaux jaunes		

les cristaux C₅ dissous dans l'éther ont donné deux fractions

cristaux insolubles dans l'éther : 1g. (F = 151° ; I_a = 585)

partie soluble 10 g. { huile jaune (3 g.) I_a = 600
 { cristaux (6 g.)

Nous avons donc dans cet essai un bilan qui s'établit à :

50 g. d'acides gras oxydés	(partie volatile	4,5 g.
	(rédidu huileux	1,5 g.
	(cristaux bruts	33 g.

Total 39 g. soit 78%

du poids des acides traités.

Nous avons affaire à un mélange de diacides très complexe que nous n'avons pas totalement séparés.

Nous donnons, à titre comparatif les chiffres correspondants pour les diacides purs.

Acide adipique F 149° à 153° ; $I_a = 768$

Acide subérique F 137° à 144° ; $I_a = 644$

Acide azélaïque F 105° à 109° ; $I_a = 610$

Vers la fin de notre thèse nous avons pris connaissance de méthodes chromatographiques (sur colonne ou sur papier, par partage) qui seraient susceptibles de faire avancer quelque peu cette partie analytique qui s'annonce difficile du fait du mélange de nombreux diacides voisins.

C O N C L U S I O N

Dans une première partie de notre travail nous nous sommes efforcé d'obtenir une séparation des acides gras, constituants les glycérides de l'huile d'Ongokéa.

Nous avons choisi la méthode de chromatographie d'adsorption des esters méthyliques sur gel de silice. Nous avons pu établir la répartition suivante des acides gras :

Acides saturés : 2,5 %

Acides éthyléniques : 8,35%

Acides acétyléniques : 80 à 90 % dont hydroxylés 50%
non hydroxylés 30-40%

Dans une deuxième partie nous avons étudié la possibilité de transformer les acides gras de l'huile d'Ongokéa en produits chimiques intéressants.

Tout d'abord l'hydrogénation catalytique des esters méthyliques nous a permis de préparer des composés dont la molécule renferme une liaison vinylique et un groupement diénique conjugué, ou bien simplement ce dernier groupement ; mais cette hydrogénation catalytique nous a également permis de vérifier les résultats relatifs à la répartition des acides gras

dans l'huile.

Nous avons ensuite soumis les acides gras totaux séparés à partir de l'huile à divers réactifs, en vue de les transformer en produits oxygénés.

L'ozonisation semble devoir donner satisfaction. L'oxydation nitrique a donné de bons rendements en diacides dont les acides adipique, subérique et azélaïque.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) BIENAYME A. - Oléagineux (1957) 309
- (2) DE VRIES E. - Thèse ing. doct. Paris (1954)
- (3) HECKEL Ed. - "Les graines grasses nouvelles ou peu connues dans les colonies françaises" Edition Chalmel - Paris (1902) 62
- (4) GOOSENS - Bull. agric. Congo Belge (1921) 12, 442
- (5) TIHON L. - idem. (1921) 12, 742
- (6) CLAESSENS J. - idem. (1911) 2, 203
- (7) HEBERT A. - Bull. Soc. Chim. Fr. [3] 15 935 et 941 (1896)
- (8) WOLFF G. et WOLFF J.P. - Méthodes d'analyse et de contrôle industriel des matières grasses. Dunod Ed. Paris (1953).
- (9) BLADON P., HENBEST et WOOD - J. Chem. Soc (1952) 2737
- (11) VAN LOON J. - Chemische Umschau Fette, Öle, Wachse und Harze (1930) 37, 85
- (12) DELTOUR P. - XIIe Congrès international de Pharmacie (1935) 486
- (13) STEGER A., Van LOON J. - Fette und Seifen (1937) 44, 243
C.A. (1938) 32 4366
- (14) BOEKENOOGEN H.A. - Fette und Seifen (1937) 44, 344
- (15) CASTILLE A. - Annales (1940) 543 104
Bull. Acad. Roy. Med. Belg. (1941) 152

- (16) STEGER A., VAN LOON J. - Rec. Trav. Chim. P.B. (1940) 59 1156
 Rec. Trav. Chim. P.B. (1941) 60 342
 Fette und Seifen (1941) 48 606; C.A.
 (1943) 37 4267
- (17) FAUVE M. - Thèse Ing. doct. Paris (1942) et C.R.
 (1942) 215 533
- (18) RILEY J.P. - J. Chem. Soc. (1951) 1346
- (19) KAUFMANN H.P., BALTES J., HERMINGHAUS H. - Fette und Seifen (1951) 53 537
- (20) ARMITAGE J.B., COOK C.L., ENTWISTLE N., JONES E.R.H., WHITING M.C. - J. Chem. Soc. (1952) 2002
- (21) BLACK H.K., WEEDON B.C.L. - Chem. and Ind. (1953) 2 40
 J. Chem. Soc. (1953) 1785
- (22) SEHER A. - Arch. der Pharmazie (1954) 587 548
 Annalen (1954) 589 222
- (23) MEADE - (cf. 20)
- (24) HARTMAN L. - J.A.O.C.S. (1956) 33 129
- (25) BRADWACH G.B. - US. Pat. 2271619 (1942)
- (26) BOHLMANN F., VIENE A.G. - Ber (1955) 88 1017
- (27) DUPONT G., DULOU R., POULIQUEN F. - Bull. Soc. Chim. Fr. (1957) 1495
- (28) RILEY J.P. - J. Chem. Soc. (1953) 2193
- (29) CROMBIE L., JACKLIN A.G., J. Chem. Soc (1957) 1635
- (30) BOHLMANN F. - Angew. Chem. (1955) 390
- (31) BELL I., JONES E.R.H., WHITING H.C. - J. Chem. Soc (1958) 1318
- (32) BOHLMANN F. - Ber (1951) 84 790
- (33) WEIL-MALHERBE H. - J. Chem. Soc. (1943) 303
- (34) FINCK D.F., LEWIS F.W., WEISS F.T., Anal. Chem. (1950) 22 850

- (35) SOERENSEN N.A. - Acta. Chem. Scandinavia (1954) 8 1769
- (36) JONES E.R.H. - Chem. and. Ind. (1956) 686
J. Chem. Soc (1955) 4270
- (37) BU'LOCK J.D. - Quat. Reviews (1956) X 371
- (38) BOHLMANN F., SINN H. - a) Ber (1955) 88 1869
b) Angew. Chem. (1957) 69 82
- (39) ANCHEL M. - Science (1955) 121 657
J. Am. Chem. Soc. (1953) 75 4621
- (40) CELMER W.D. - J. Am. Chem. Soc. (1953) 75 3430
- (41) HALLER A. - C.R. Acad. Sci. (1906) 143 657
- (42) DUPONT G. - Ann. de Chimie (1913) 30 521
- (43) GRIGNARD V., et PERRICHON - Ann. de Chimie (1926) 5 22
- (44) NEWMANN M.S. - J. Am. Chem. Soc. (1953) 75 4740
- (45) KOULKES M. - Bull. Soc. Chim. Fr. (1954) 39
- (46) MOUREU CH. et DELANGE R. - Bull. Soc. Chim. Fr. (1901)
25 302
Bull. Soc. Chim. Fr. (1904) 31 293
Bull. Soc. Chim. Fr. (1906) 35 1190 avec
LAZENNEC I.
- (47) SHERILL M.L. SMITH J.C. - J. Chem. Soc (1957) 1501
- (48) SMITH J.C. - MOWATT E.L.R. - J. Chem. Soc. (1938) 19
- (49) FRASER M.M., RAPHAEL R.A. - J. Chem. Soc. (1952) 226
- (50) BICKEL C.L. - J. Am. Chem. Soc. 73, 69 (1957)
- (51) NAZAROV I.N. et Coll. - Zhur. obsh. Khim (1957) 27 624
C.A. 43 117 h. 1332 g.
cf. aussi VENUS DANILOVA E.D. et Coll. - J. Gen. Chem.
USSR (1956) 26 2119, CA 51 5036 d
- (52) LESPIEAU - Ann. de Chimie (1912) [8] 27 147
- (53) DUPONT G. - C.R. Acad. Sci. (1909) 148 1522

- (54) GRIGNARD V., TCHEOUFAKI - Recueil Trav. Chim. P.B. (1929) 48 899
- (55) DUPONT G., AUDIER L., - Bull. Soc. Chim. Fr. (1955) 1078
- (56) MOLINARI - D ch. Ges. (1907) 40 4154 et (1908) 41 2782
- (57) NAZAROV I.N. - Bull. Acad. Sci. USSR (1941) 431 ; C.A. (1942) 36 1297₃
- (58) BRUS et PEYRESBLANQUES - C.R. Acad. Sci. (1930) 190, 685
- (59) RAPHAEL R.A. - J. Chem. Soc. (1949) S 44
- (60) BAKER B.W; LINSTEAD, WEEDON B.C.L., J. Chem. Soc. (1955) 2231.
- (61) KHANNA, NEWMANN M.S., - J. Org. Chem. (1952) 17 1062
- (62) LEDERER A., CRIEGEE R., Annalen (1953) 583, 29
- (63) ALLEN R. - J. Org. chem. (1956) 143
- (64) LINDLAR H. - Helv. Chem. Acta (1952) 35 446
- (65) CROMBIE L. a) J. Chem. Soc. (1955) 1747
b) J. Chem. Soc. (1955) 3510
c) J. Chem. Soc. (1955) 3963
- (66) GUNSTONE F.D. et RUSSEL W.C.- J. Chem. Soc. (1955) 3782
- (67) CAVANAUGH R.M. - U.S. Pat. 2.291.211
- (68) DAY I.N.E. KON G.A.R.- J. Chem. Soc. (1920) 117 641
- (69) PERKINS R.P. DIETZLER A.J.- US. Pat. 1960, 211
- (70) PRICE D., GRIFFITHS R. US. Pat. 2.365.290 (1944)
- (71) RIEDEL - Brit. Pat. 265.959
- (72) SCHRAUTH W. - US Pat 1921 101
- (73) VERKADE - Rec. Trav. Chim. P.B. (1926) 45 383
- (74) EARING M., JACKSONS D.R. - J. Am. Chem. Soc. (1956) 68
ASH A., AOKI K. 1467.

- (75) KIRJAKKA P. et NIEMINEN M. - Suomen . Kestilehti (1955)
28 B 9 (en anglais)
- (76) POOLER L.S. - US Pat. 2716133 (1955)
- (77) STEADMAN Th. R., PETERSON J.O.H., Ind. and Eng. Chem.
(1958) 50 59
- (78) SIGGIA S. - Anal. Chem (1956) 28 1481
- (79) THOMAS R.J., CAMPBELL K.N., HENNION G.F. - J. Am. Chem.
Soc. (1938) 718
- (80) VAVON DULOU LOZACH - Manipulations de chimie organique
p. 60
- (81) COHEN J. - Thèse Ing. Doct. Paris (1956)
-

TABLE DES MATIERES

<u>I N T R O D U C T I O N</u>	I
<u>1ère PARTIE - ORIGINE DE L'HUILE</u>	2
L'ARBRE, LES NOIX D'ONGOKEA	3
L'HUILE D'ONGOKEA	5
I - <u>Origine des matières premières</u>	5
II - <u>Traitements mécaniques des noix et des amandes</u>	6
III - <u>Traitement des amandes râpées</u>	6
IV - <u>Caractères analytiques des différents extraits</u>	11
V - <u>Examen spectrographique des différents extraits</u>	14
VI - <u>Conclusions sur l'extraction</u>	15
<u>P A R T I E E X P E R I M E N T A L E</u>	17
<u>2ème PARTIE - SEPARATION DES CONSTITUANTS</u>	24
TRAVAUX ANTERIEURS	24
METHANOLYSE DE L'HUILE	33

SEPARATION DES ESTERS METHYLIQUES PAR CHROMATOGRAPHIE... 35

I - Recherches des adsorbants 35

- A L U M I N E - 35

- A M I D O N - 36

- C E L L U L O S E E N P O U D R E - 36

- G E L D E S I L I C E - 37

II - Chromatographie d'absorption des esters sur gel de silice 37

III - Conclusion

P A R T I E E X P E R I M E N T A L E 47

3ème PARTIE - ETUDE CHIMIQUE DES CONSTITUANTS 65

I - Hydratation des esters méthyliques 66

II - Ozonolyse 68

III - Hydrogénations catalytiques 70

IV - Oxydation nitrique des acides gras 74

P A R T I E E X P E R I M E N T A L E 78

C O N C L U S I O N 93

B I B L I O G R A P H I E 95.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

L'OXYDATION DU PROPYLENE

Vu et approuvé :

Paris, le 2 février 1959

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PERES

VU

et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie
de Paris,

Jean SARRAILH

